

# Herstellung und Schaltverhalten neuer bismuthaltiger Hochtemperaturpiezokeramiken

vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften der  
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor - Ingenieur**

(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von

**Dipl.-Ing. Thorsten Leist**

aus Bensheim

Referent: Prof. Dr. Jürgen Rödel

Korreferent: Prof. Dr. Heinz von Seggern

Tag der Einreichung: 10.01.2011

Tag der mündlichen Prüfung: 08.03.2011

Darmstadt 2011

**D17**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Piezoelektrizität . . . . .	3
2.2	Ferroelektrizität und Ferroelastizität . . . . .	4
2.2.1	Die Perowskitstruktur . . . . .	5
2.2.2	Domänenstruktur und Domänenschalten . . . . .	8
2.3	Einfluss mechanischer Spannungen auf das Verhalten von Ferroelektrika . . . . .	13
2.4	Bismut-basierte Hochtemperaturpiezokeramiken . . . . .	17
2.5	BiFeO <sub>3</sub> -PbTiO <sub>3</sub> . . . . .	23
2.5.1	Eigenschaften . . . . .	23
2.5.2	Dotierungen . . . . .	28
2.5.3	Herstellungsverfahren . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>35</b>
3.1	Zusammensetzungen und Pulververarbeitung . . . . .	35
3.1.1	Hergestellte Materialien . . . . .	35
3.1.2	Die Mischoxidroute und Probenpräparation . . . . .	37
3.2	Mikrostruktur und Dichte . . . . .	39
3.3	Strukturuntersuchungen . . . . .	40
3.3.1	Raumtemperatur XRD . . . . .	41
3.3.2	Hochtemperatur-XRD . . . . .	43
3.3.3	Feldabhängige XRD . . . . .	43
3.3.4	Neutronenbeugung unter uniaxialer mechanischer Belastung . . . . .	45
3.4	Elektrische Charakterisierung . . . . .	48
3.4.1	Großsignalmessungen . . . . .	48
3.4.2	Rayleigh-Messungen . . . . .	52
3.4.3	Messung des piezoelektrischen Koeffizienten . . . . .	53
3.4.3.1	Raumtemperaturmessung . . . . .	53
3.4.3.2	Hochtemperaturmessung . . . . .	54
3.4.4	Impedanzspektroskopie . . . . .	56
3.5	Mechanische Charakterisierung . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>61</b>
4.1	Kristallstruktur und Mikrostruktur von Lanthan-dotiertem BF-PT . . . . .	61
4.2	Einfluss der Zusammensetzung auf Kristallstruktur und piezoelektrische Eigenschaften . . . . .	69



4.3	Piezoelektrische und ferroelektrische Eigenschaften als Funktion der tetragonalen Verzerrung . . . . .	74
4.4	Mechanische Eigenschaften von BF-PT in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung . . . . .	85
4.5	Struktur und Textur in Abhängigkeit der äußeren Belastung . . . . .	95
4.6	Eigenschaften als Funktion der Temperatur . . . . .	106
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>116</b>
5.1	Strukturelle Aspekte . . . . .	116
5.2	Korrelation zwischen Kristallstruktur und Schaltverhalten von La-dotiertem BF-PT . . . . .	119
5.2.1	Volumen- vs. Pulver-MPB . . . . .	119
5.2.2	Elektrisch induziertes Schalten . . . . .	121
5.2.3	Mechanisch induziertes Schalten . . . . .	126
5.3	Strukturelle Änderungen auf Grund der äußeren Belastung . . . . .	131
5.4	Temperatureinflüsse . . . . .	135
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>138</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
	<b>Anhänge:</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Rietveld-Verfeinerung der Raumtemperaturröntgendaten</b>	<b>150</b>
<b>B</b>	<b>Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes ermittelt aus Rayleigh-Messungen</b>	<b>153</b>
<b>C</b>	<b>In situ Neutronenbeugung: Über Matlab angepasste Beugungsprofile</b>	<b>158</b>
<b>D</b>	<b>Rietveld-Verfeinerung der Hochtemperaturröntgendaten</b>	<b>166</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schemazeichnung der kubischen und tetragonalen Perowskitstruktur am Beispiel $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ . . . . .	6
2.2	Vergleich zwischen Materialien mit und ohne Perowskitstruktur. . . . .	7
2.3	Eigenschaftsverbesserung im Bereich der morphotropen Phasengrenze am Beispiel $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ . . . . .	8
2.4	Schematische vereinfachte Darstellung einer in einem Korn vorliegenden Domänenstruktur. . . . .	9
2.5	Schematische Darstellung des Domänenschaltens mit Keimbildung und Domänenwandbewegung am Beispiel des $180^\circ$ -Schaltens . . . . .	9
2.6	Exemplarische Darstellung einer typischen Polarisationshysterese (a) und einer Dehnungshysterese (b) . . . . .	10
2.7	Schematische Darstellung von $180^\circ$ - (a) und Nicht- $180^\circ$ -Schalten (b). Gezeigt ist ebenfalls die beim Nicht- $180^\circ$ -Schalten entstehende Dehnung. . . . .	11
2.8	Schematische Darstellung des Potentialverlaufs zur Erläuterung der verschiedenen Domänenprozesse. . . . .	12
2.9	Schematische Darstellung der feldabhängigen Permittivität in ferroelektrischen Keramiken über einen breiten Feldbereich. . . . .	12
2.10	Spannungs-Dehnungs-Kurven und stark vereinfacht dargestellte Domänenstrukturen einer ungepolten (a) und einer gepolten Probe (b). . . . .	13
2.11	Spannungs-Depolarisations-Kurven unter angelegtem elektrischen Bias-Feld (a) und Koerzitivspannung als Funktion des gleichzeitig angelegten elektrischen Feldes. . . . .	14
2.12	Wirkungsweise des elektrischen Feldes und der mechanischen Spannung auf eine $90^\circ$ -Domänenwand. . . . .	15
2.13	Hysteresen der dielektrischen Verschiebung und Dehnungshysteresen von PLZT gemessen unter einer konstanten Drucklast von 0, -30 und -60 MPa. . . . .	16
2.14	Piezoelektrische Dehnungshysterese unter mechanischer Druckbelastung, die senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet ist [1]. . . . .	17
2.15	Polarisationshysteresen von PZT, gemessen unter radialer mechanischer Last von 75 MPa und ohne Radiallast. . . . .	17
2.16	Toleranzfaktoren und zugehörige Curie-Temperaturen neuer bismuthaltiger Systeme und bleihaltiger Systeme. . . . .	18
2.17	Phasendiagramm des Systems $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ . . . . .	23
2.18	Darstellung der Diffraktogramme bei verschiedenen MPB-Konzentrationen . . .	24

2.19	A: Änderung der Gitterparameter als Funktion des $\text{BiFeO}_3$ -Gehalts; B: Änderung der Gitterparameter mit steigender Temperatur (für 60 mol% $\text{BiFeO}_3$ ) . . .	25
2.20	Polarisation und Dehnung als Funktion des elektrischen Feldes für $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ mit $x = 0,3$ (a und b) und $x = 0,2$ (c und d) . . . . .	25
2.21	XRD-Messung von zerstoßenen und unzerstoßenen BF-PT-Proben (70 mol% $\text{BiFeO}_3$ ) . . . . .	27
2.22	A: Spannungs-Dehnungskurven für $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ mit $x=0,2, 0,3$ und $0,35$ ; B: R-Kurvenverhalten für $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ mit $x=0,2, 0,3$ und $0,35$ .	27
2.23	Auswirkungen des Lanthans auf die Struktur und die ferroelektrische Hysterese von $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ . . . . .	29
2.24	Stabilisierung der tetragonalen Phase mittels Galliumdotierung (A); Veränderung der Curie-Temperatur und des $c/a$ -Verhältnisses mittels Galliumdotierung (B) . . . . .	29
2.25	Polarisation unter verschiedenen maximalen Feldstärken und Dehnung als Funktion des elektrischen Feldes für $0,4\text{Bi}(\text{Ga}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_3$ - $0,6\text{PbTiO}_3$ . . . . .	30
2.26	Verschiebung der morphotropen Phasengrenze mit steigendem Lanthangehalt .	31
2.27	BF-PT-Einkristalle unterschiedlicher Wachstumsstufen . . . . .	34
3.1	Position der morphotropen Phasengrenze in $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ in Abhängigkeit der Lanthankonzentration. . . . .	36
3.2	Probe mit Pulverbett zur Vermeidung von $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - und $\text{PbO}$ -Verlusten . . . . .	38
3.3	XRD einer bei $700^\circ\text{C}$ getemperten Probe aus BF-PT mit starker Fremdphasenbildung . . . . .	38
3.4	Foto der Messanordnung (a) und Probenhalter (b) zur feldabhängigen Röntgendiffraktometrie am Messplatz 6 D der Advanced Photon Source . . . . .	44
3.5	Schematische Darstellung der Messanordnung am Messplatz 6 D der Advanced Photon Source . . . . .	45
3.6	Seitenansicht (a) und Aufsicht mit Kollimator-Proben-Detektor-Anordnung (b) des Messaufbaus der NRSF2 . . . . .	46
3.7	Schematische Darstellung der Messanordnung der NRSF2 . . . . .	47
3.8	Schematische Darstellung der Messanordnung (a) und Foto (b) des Weitwinkeldiffraktometers am High Flux Isotope Reaktor . . . . .	48
3.9	Schemazeichnung der Sawyer-Tower-Schaltung zur Messung der Polarisationsänderung . . . . .	49
3.10	Probenhalter (ohne Probe) mit Lichtleiterkabel des Dehnungssensors . . . . .	50
3.11	Schematisches Schaltbild der Rayleigh-Messanordnung . . . . .	52
3.12	Schematischer Aufbau der Messanordnung für die temperaturabhängige Messung des piezoelektrischen Koeffizienten $d_{33}$ . . . . .	55
3.13	Foto der Probenhalterung. Gezeigt sind die thermische Isolierkappe (a) und die Probenkontaktierung mit den Thermoelementen (b) . . . . .	55
3.14	Aufbau zur temperaturabhängigen Messung der Permittivität mit Ofen und Impedanzanalysator . . . . .	57

3.15	Aufbau zur Messung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei Temperaturen bis 250 °C . . . . .	59
3.16	Erklärung der aus der Spannungs-Dehnungs-Kurve extrahierten Werte. . . . .	60
4.1	Röntgendiffraktogramme der kalzinierten Pulver der Volumen-MPB-Zusammensetzungen, gemessen am D8 des Fachgebiets Strukturforschung . . . . .	62
4.2	Röntgendiffraktogramme von gesinterten Proben der Volumen-MPB-Zusammensetzungen, gemessen am D5000 des Fachgebiets Nanomaterialien . . . . .	63
4.3	Röntgendiffraktogramme gemessen am Messplatz ID15 der European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble. . . . .	64
4.4	Rietveld-Verfeinerung eines bei Raumtemperatur gemessenen Diffraktogramms der Zusammensetzung $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ (Volumenprobe) . . . .	65
4.5	Gitterparameter $a_T$ und $c_T$ der tetragonalen Phase und $a_R$ der rhomboedrischen Phase aus den Röntgendaten der Volumen-MPB-Proben als Funktion des Lanthangehaltes (a), und rhomboedrischer Winkel $\alpha_r$ als Funktion der Lanthandotierung (b). . . . .	66
4.6	Volumen der tetragonalen Phase $V_T$ und der rhomboedrischen Phase $V_R$ als Funktion des Lanthangehalts. . . . .	67
4.7	Rhomboedrische Verzerrung als Funktion des Lanthangehalts. . . . .	67
4.8	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur von $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ mit $y = 0$ (a), $y = 0,025$ (b), $y = 0,05$ (c) und $y = 0,075$ (d) . . . . .	68
4.9	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur von $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ mit $y = 0,10$ (a), $y = 0,15$ (b), $y = 0,2$ (c) und $y = 0,3$ (d) . . . . .	68
4.10	Kristallographisch verschiedene Zustände der Zusammensetzung $0,7\text{BiFeO}_3\text{-}0,3\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt ist das kalzinierte Pulver (a), die gesinterte Probe (b) und das zur desintegrierten Probe äquivalente Pulverbett(c). . . . .	70
4.11	Kristallographisch verschiedene Zustände der Zusammensetzung $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt ist das kalzinierte Pulver (a), die gesinterte Probe (b) und das zur desintegrierten Probe äquivalente Pulverbett(c). . . . .	71
4.12	Position der MPB in $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ als Funktion des Lanthangehaltes für Zusammensetzungen der Pulver-MPB und der Volumen-MPB. . . .	72
4.13	Differenz der Bleititanatkonzentrationen der Pulver- und Volumen-MPB als Funktion der Lanthandotierung, sowie das $c/a$ -Verhältnis der Volumen-MPB-Zusammensetzungen als Funktion des Lanthangehalts. . . . .	73
4.14	Die remanente Polarisierung und der piezoelektrische Koeffizient als Funktion des Lanthangehalts für die Zusammensetzungen der Pulver-MPB und der Volumen-MPB . . . . .	73
4.15	Polarisationshysteresen der Volumen-MPB-Zusammensetzungen gemessen an Proben mit 0-7,5 at% Lanthan (a) und 10-30 at% Lanthan (b). . . . .	75
4.16	Dehnungshysteresen der Volumen-MPB-Zusammensetzungen gemessen an Proben mit 0-7,5 at% Lanthan (a) und 10-30 at% Lanthan (b). . . . .	76

4.17 Unipolare Dehnungshysteresen der Volumen-MPB-Zusammensetzungen gemessen an Proben mit 0-7,5 at% Lanthan (a) und 10-30 at% Lanthan (b).	77
4.18 Remanente und maximale Polarisierung als Funktion von $c/a$ .	78
4.19 Maximale Dehnung aus den unipolaren und bipolaren Dehnungshysteresen als Funktion von $c/a$ .	79
4.20 Remanente Dehnung $S_r$ als Funktion von $c/a$ . Ebenfalls exemplarisch gezeigt ist die Neukurve einer Dehnungshysterese.	80
4.21 Der piezoelektrische Koeffizient als Funktion der tetragonalen Verzerrung. Gezeigt sind sowohl das Kleinsignal- $d_{33}$ als auch das Großsignal- $d_{33}^\dagger$ .	80
4.22 Repräsentative Neukurven für niedrig dotierte (a) und hochdotierte (b) Zusammensetzungen.	81
4.23 Dissipierte Energie als Funktion des elektrischen Feldes für verschiedene Lanthankonzentrationen.	81
4.24 Dissipierte Energie als Funktion von $c/a$ für verschiedene maximale Feldstärken.	82
4.25 Dielektrische Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes gemessen bei 10 Hz.	83
4.26 Rayleigh-Parameter $\epsilon'_0$ (a) und $\alpha$ (b) als Funktion von $c/a$ , gemessen bei 10 und 100 Hz.	84
4.27 Spannungs-Dehnungs-Kurven von $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ , gemessen bei Raumtemperatur.	85
4.28 Spannungs-Dehnungs-Kurven von $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ , gemessen bei 100 °C.	86
4.29 Spannungs-Dehnungs-Kurven von $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ , gemessen bei 200 °C.	87
4.30 Remanente Dehnung $\epsilon_r$ (a), maximale Dehnung $\epsilon_{max}$ (b), der Dehnungsverlust durch Zurückschalten $\epsilon_r^{el} - \epsilon_r$ (c) und die dissipierte Energie (d) als Funktion der Lanthankonzentration für 25, 100 und 200 °C.	88
4.31 Koerzitivspannung als Funktion der tetragonalen Verzerrung für 25, 100 und 200 °C.	89
4.32 Normalisierte remanente Dehnung (a) und normalisierte Rückschaltdehnung (b) als Funktion der tetragonalen Verzerrung ( $c/a$ ) für 25, 100 und 200 °C.	90
4.33 E-Modul der unbelasteten, ausgelagerten Probe für 25, 100 und 200 °C als Funktion der tetragonalen Verzerrung.	91
4.34 E-Modul der mit 380 MPa belasteten Probe als Funktion von $c/a$ für 25, 100 und 200 °C.	92
4.35 Darstellung der für die Berechnung der dissipierten Energie $G_M$ notwendigen Flächen unter den Spannungs-Dehnungs-Kurven.	93
4.36 Dissipierte Energie als Funktion der maximalen Belastung für verschiedene Lanthankonzentrationen.	94
4.37 Dissipierte Energie als Funktion von $c/a$ für verschiedene maximale uniaxiale Spannungen.	94

4.38	Röntgendiffraktogramme für $\alpha = 0^\circ$ , gemessen an den Zusammensetzungen mit 0 (a), 5 (b), 10 (c) und 20 at% Lanthan (d). . . . .	95
4.39	Röntgendiffraktogramme für $\alpha = 90^\circ$ , gemessen an den Zusammensetzungen mit 0 (a), 5 (b), 10 (c) und 20 at% Lanthan (d). . . . .	96
4.40	Entwicklung der Struktur als Funktion des elektrischen Feldes für mit 20 at% Lanthan dotiertes BF-PT. . . . .	97
4.41	Entwicklung der Reflexintensitäten als Funktion der mechanischen Belastung für BF-PT mit 0 (a), 2,5 (b), 5 (c), 7,5 (d), 15 (e) und 20 at% (f). . . . .	98
4.42	Oberflächengraph zur Darstellung der strukturellen Änderungen als Funktion der uniaxialen mechanischen Belastung für BF-PT mit 0 (a), 2,5 (b) und 5 (c) at% Lanthan. . . . .	99
4.43	Darstellung der mit Matlab angepassten NRD-Profile am Beispiel des undotierten BF-PTs. . . . .	100
4.44	Gitterdehnung der rhomboedrischen und tetragonalen Einheitszelle über der äußeren mechanischen Spannung für $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ . . . . .	101
4.45	Änderung der integrierten Intensität als Funktion der uniaxialen Belastung für 0 (a), 2,5 (b) und 5 at% Lanthan (c). . . . .	103
4.46	Diffraktogramme der zuvor am NRSF2 gemessenen Proben zur Erfassung einer remanenten Textur in BF-PT mit 0 und 5 at% Lanthan, gemessen am WAND. . . . .	104
4.47	Diffraktogramme der zuvor am NRSF2 gemessenen Proben zur Erfassung einer remanenten Textur in BF-PT mit 10, 15 und 20 at% Lanthan, gemessen am WAND. . . . .	105
4.48	Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. . . . .	106
4.49	Gitterparameter und c/a-Verhältnis der Volumen-MPB Materialien als Funktion der Temperatur. . . . .	107
4.50	Tetragonale Verzerrung als Funktion der Lanthankonzentration für verschiedene Temperaturen. . . . .	108
4.51	Volumen der tetragonalen Einheitszelle als Funktion der Temperatur für verschiedene Dotierkonzentrationen. . . . .	109
4.52	Volumen der rhomboedrischen Einheitszelle als Funktion der Temperatur für verschiedene Lanthangehalte. . . . .	109
4.53	Permittivität als Funktion der Temperatur für verschiedene Lanthandotierungen. . . . .	111
4.54	Dielektrische Permittivität von $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3\text{-}0,46\text{PbTiO}_3$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Frequenzen. . . . .	111
4.55	Dielektrischer Verlust als Funktion der Temperatur für verschiedene Lanthandotierungen. . . . .	112
4.56	Verlauf des piezoelektrischen Koeffizienten über der Temperatur für 0-7,5 at% Lanthan (a) und 10-30 at% Lanthan (b). . . . .	113
4.57	Auswertungsbeispiel zur Ermittlung der Depolarisationstemperatur am Beispiel PZT . . . . .	114

4.58	Curie-Temperatur $T_c$ und Depolarisationstemperatur $T_d$ als Funktion der Lanthanotierung. Gezeigt ist ebenfalls die Abweichung von $T_d$ von der Curie-Temperatur. . . . .	114
5.1	Verlauf der Energie der rhomboedrischen und tetragonalen Phase über der Einheitszellenhöhe von PZT (a) und Erläuterung der energetischen Lage der Volumen- und Pulver-MPB in BF-PT (b). . . . .	117
5.2	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung $0,65(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$ (Pulver-MPB) . . . . .	118
5.3	Vereinfachte schematische Darstellung des Verlaufs der freien Energie als Funktion der Polarisationsrichtung. . . . .	120
5.4	Schematischer Verlauf der Materialeigenschaften als Funktion der Zusammensetzung im Bereich der MPB für PZT und BF-PT. . . . .	121
5.5	Quotient $\frac{\alpha}{\epsilon_0}$ als Funktion von $c/a$ , gemessen bei 10 und 100 Hz. . . . .	123
5.6	Differenz aus der maximalen Polarisation $P_{max}$ und der remanenten Polarisation $P_r$ und der Differenz ( $d_{33}^\dagger-d_{33}$ ) über der tetragonalen Verzerrung. . . . .	125
5.7	Schematische Erklärung der Auswirkungen von mechanischer Druckspannung auf den E-Modul. . . . .	129
5.8	Differenz der E-Moduli ( $E_{Last}-E_{init}$ ) als Funktion der tetragonalen Verzerrung. . . . .	130
5.9	Schemazeichnung der ablaufenden Mechanismen im Fall hoher tetragonaler Verzerrungen und niedriger tetragonaler Verzerrungen. . . . .	133
5.10	Volumen der tetragonalen (a) und rhomboedrischen (b) Elementarzelle von $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ mit $y = 0, 0,025, 0,15$ und $0,20$ . . . . .	136
5.11	Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3-0,44\text{PbTiO}_3$ , aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen (a) und vergrößert dargestellte $\{200\}$ -Reflexe (b). . . . .	137
A.1	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei Raumtemperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der Volumen-MPB. Gezeigt sind Verfeinerungen für Volumenproben mit $y = 0$ (a), $y = 0,025$ (b), $y = 0,05$ (c) und $y = 0,075$ (d), inklusive der GSAS-Qualitätsparameter $wRp$ , $R_p$ , $Dwd$ und $\chi^2$ . . . . .	151
A.2	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei Raumtemperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der Volumen-MPB. Gemessen an geschliffenen und ausgelagerten Volumenproben. Gezeigt sind Verfeinerungen für $y = 0,1$ (a), $y = 0,15$ (b), $y = 0,2$ (c) und $y = 0,3$ (d), inklusive der GSAS-Qualitätsparameter $wRp$ , $R_p$ , $Dwd$ und $\chi^2$ . . . . .	152
B.1	Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen bei 10 Hz für $0,65\text{BiFeO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$ (a), $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3-0,39\text{PbTiO}_3$ (b), $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ (c) und $0,59(\text{Bi}_{0,925}\text{La}_{0,075})\text{FeO}_3-0,41\text{PbTiO}_3$ (d) . . . . .	154
B.2	Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen bei 10 Hz für $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3-0,415\text{PbTiO}_3$ (a), $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3-0,43\text{PbTiO}_3$ (b), $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3-0,44\text{PbTiO}_3$ (c) und $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3-0,46\text{PbTiO}_3$ (d) . . . . .	155

B.3	Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen bei 100 Hz für 0,65BiFeO <sub>3</sub> -0,35PbTiO <sub>3</sub> (a), 0,61(Bi <sub>0,975</sub> La <sub>0,025</sub> )FeO <sub>3</sub> -0,39PbTiO <sub>3</sub> (b), 0,6(Bi <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,4PbTiO <sub>3</sub> (c) und 0,59(Bi <sub>0,925</sub> La <sub>0,075</sub> )FeO <sub>3</sub> -0,41PbTiO <sub>3</sub> (d) . . . . .	156
B.4	Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen bei 100 Hz für 0,585(Bi <sub>0,9</sub> La <sub>0,1</sub> )FeO <sub>3</sub> -0,415PbTiO <sub>3</sub> (a), 0,57(Bi <sub>0,85</sub> La <sub>0,15</sub> )FeO <sub>3</sub> -0,43PbTiO <sub>3</sub> (b), 0,56(Bi <sub>0,8</sub> La <sub>0,2</sub> )FeO <sub>3</sub> -0,44PbTiO <sub>3</sub> (c) und 0,54(Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> )FeO <sub>3</sub> -0,46PbTiO <sub>3</sub> (d) . . . . .	157
C.1	Über Matlab angepasste Neutronendaten des (002) <sub>T</sub> -Reflexes für 0,65BiFeO <sub>3</sub> - 0,35PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	158
C.2	Über Matlab angepasste Neutronendaten des (002) <sub>T</sub> -Reflexes für 0,65BiFeO <sub>3</sub> - 0,35PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	159
C.3	Über Matlab angepasste Neutronendaten des (002) <sub>T</sub> -Reflexes für 0,65BiFeO <sub>3</sub> - 0,35PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	159
C.4	Über Matlab angepasste Neutronendaten der {200} -Reflexe für 0,65BiFeO <sub>3</sub> - 0,35PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	160
C.5	Über Matlab angepasste Neutronendaten der {200} -Reflexe für 0,65BiFeO <sub>3</sub> - 0,35PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	160
C.6	Über Matlab angepasste Neutronendaten der {200} -Reflexe für 0,65BiFeO <sub>3</sub> - 0,35PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	161
C.7	Über Matlab angepasste Neutronendaten des (002) <sub>T</sub> -Reflexes für 0,65BiFeO <sub>3</sub> - 0,35PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	161
C.8	Über Matlab angepasste Neutronendaten des (002) <sub>T</sub> -Reflexes für 0,65BiFeO <sub>3</sub> - 0,35PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	161
C.9	Über Matlab angepasste Neutronendaten der {200} -Reflexe für 0,61(Bi <sub>0,975</sub> La <sub>0,025</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,39PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	162
C.10	Über Matlab angepasste Neutronendaten der {200} -Reflexe für 0,61(Bi <sub>0,975</sub> La <sub>0,025</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,39PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	162
C.11	Über Matlab angepasste Neutronendaten des (002) <sub>T</sub> -Reflexes für 0,6(Bi <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,4PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	163
C.12	Über Matlab angepasste Neutronendaten des (002) <sub>T</sub> -Reflexes für 0,6(Bi <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,4PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	163
C.13	Über Matlab angepasste Neutronendaten des (002) <sub>T</sub> -Reflexes für 0,6(Bi <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,4PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	164
C.14	Über Matlab angepasste Neutronendaten der {200} -Reflexe für 0,6(Bi <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,4PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	164
C.15	Über Matlab angepasste Neutronendaten der {200} -Reflexe für 0,6(Bi <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,4PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	165
C.16	Über Matlab angepasste Neutronendaten der {200} -Reflexe für 0,6(Bi <sub>0,95</sub> La <sub>0,05</sub> )FeO <sub>3</sub> - 0,4PbTiO <sub>3</sub> (Ansteigende Belastung). . . . .	165



D.1	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten. . . . .	167
D.2	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten.	168
D.3	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten. . . . .	169
D.4	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten. . . . .	170
D.5	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten. . . . .	171
D.6	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten. . . . .	172
D.7	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,59(\text{Bi}_{0,925}\text{La}_{0,075})\text{FeO}_3\text{-}0,41\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten. . . . .	173
D.8	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,59(\text{Bi}_{0,925}\text{La}_{0,075})\text{FeO}_3\text{-}0,41\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten. . . . .	174
D.9	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3\text{-}0,415\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten. . . . .	175
D.10	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3\text{-}0,415\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten. . . . .	176

D.11 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3\text{-}0,43\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b) und 300 °C (c) gemessenen Daten. . . . .	177
D.12 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3\text{-}0,43\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 400 °C (a), 500 °C (b) und 600 °C (c) gemessenen Daten. . . . .	178
D.13 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3\text{-}0,44\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b) und 300 °C (c) gemessenen Daten. . . . .	179
D.14 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3\text{-}0,44\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 400 °C (a) und 500 °C gemessenen Daten. . . .	180
D.15 Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3\text{-}0,46\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten. . . . .	181

# Tabellenverzeichnis

2.1	Überblick über bismutbasierte Hochtemperaturpiezoelektrika mit PZT als Vergleichsmaterial. . . . .	19
3.1	Sintertemperaturen für das Materialsystem $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ . . .	39
4.1	Dichten und Korngrößen der Volumen-MPB des Materialsystems $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ . . . . .	69
4.2	Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften der Volumen- (V) und der Pulver-MPB (P) als Funktion des Lanthangehalts. . . . .	74
4.3	Intrinsische E-Moduli der rhomboedrischen und tetragonalen Einheitszelle von $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ im Vergleich zu den extrinsischen E-Moduli der unbelasteten und belasteten Probe. . . . .	102
4.4	Curie-Temperaturen bestimmt mittels Hochtemperaturrentgenstrukturanalyse $T_c^{XRD}$ und temperaturabhängiger Permittivitätsmessung $T_c^{DK}$ , sowie entsprechende Depolarisationstemperaturen $T_d$ der verschiedenen BF-PT-Systeme. . .	115

# Kapitel 1

## Einleitung

Piezoelektrische Materialien werden heute vielseitig eingesetzt, unter anderem sowohl in der Sensorik als auch in der Aktortechnik. In der Sensorik finden sie beispielsweise Anwendung in Beschleunigungs- oder Drucksensoren. Anwendungsgebiete der Aktortechnik sind z.B. Miniaturmotoren und Motoren zur Feinpositionierung. In der Akustik werden piezoelektrische Materialien unter anderem in Ultraschallwandlern verwendet, die im Sonar von Schiffen oder in der medizinischen Ultraschalldiagnostik eingesetzt werden [2]. In diesen Anwendungsfeldern hat, seit seiner Entdeckung in den frühen 50'er Jahren des vergangenen Jahrhunderts, das Mischsystem Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) vielseitig Verwendung gefunden [3]. Dies begründet sich auf seine sehr guten piezoelektrischen Eigenschaften, welche der Werkstoff erhält, indem er durch Ausrichten der permanenten Dipole in einen gepolten Zustand versetzt wird. Aufgrund seiner überlegenen Eigenschaften wurde PZT in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten untersucht. Dabei wurde unter anderem die Auswirkung von mechanischer Spannung auf das Materialverhalten betrachtet [4–12]. Diese Untersuchungen zeigten, dass mechanische Spannungen großen Einfluss auf das Verhalten von Ferroelektrika haben können. So wurde beispielsweise gezeigt, dass eine extern aufgebrachte mechanische Druckspannung die durch ein elektrisches Feld induzierte Ausrichtung der Dipole in PZT nahezu vollständig unterdrücken kann [4; 7]. Je nachdem wie das elektrische Feld und die mechanische Spannung zu einander orientiert sind, kann die mechanische Spannung auch unterstützend auf die Ausrichtung der Dipole im Material wirken [1; 13–15]. In weiteren Untersuchungen wurde herausgefunden, dass auch innere Spannungen das Materialverhalten in Ferroelektrika beeinflussen können [16; 17]. In dünnen Filmen werden beispielsweise interne Spannungen durch die strukturelle Fehlanpassung zwischen Film und Substrat induziert. In ferroelektrischen Volumenkeramiken können diese Spannungen über eine Phasenumwandlung induziert werden. Eine Phasenumwandlung von der kubischen paraelektrischen Phase in die tetragonale ferroelektrische Phase führt in  $\text{PbTiO}_3$  zu hohen internen Spannungen, die in der Lage sind, die Keramik zu zerstören [3]. In  $\text{PbTiO}_3$  ist der Grund für diese hohen internen Spannungen die hohe tetragonale Verzerrung von 6 %.

Aufgrund neuer Anwendungsgebiete und Gesetzesänderungen ergab sich die Notwendigkeit, nach Alternativen für PZT zu suchen. So führten beispielsweise neue EU-Richtlinien zur Abfallregulierung in elektronischen Geräten (WEEE) [18] und zur Regulierung der Verwendung gesundheitsgefährdender Stoffe in elektronischen Bauteilen (RoHS) [19] zu der Suche nach einer bleifreien Alternative zu PZT. In Bereichen wie der Automobilindustrie und der Luftfahrt

entstand der Bedarf an piezoelektrischen Materialien, die auch bei höheren Temperaturen eingesetzt werden können. So sollen in der Luftfahrt piezoelektrische Sensoren nahe am Triebwerk platziert werden, um die Regelzeiten zu verkürzen und die Zuverlässigkeit zu erhöhen. Zur gleichen Zeit wird versucht, die Betriebstemperatur der Turbinen und Motoren zu erhöhen, was eine Verringerung der Schadstoffemissionen und eine Senkung des Treibstoffbedarfs zur Folge hat. Für piezoelektrische Aktoren sind Arbeitstemperaturen angestrebt, die im Bereich von 300 °C liegen, wobei Temperaturen um 150 °C bereits die Norm sind [20].

Die aufgrund dieser Forderungen untersuchten neuen bismutbasierten Hochtemperaturpiezoelektrika, wie  $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  und  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  zeigen tendenziell ebenfalls hohe tetragonale Verzerrungen, bleiben aber intakt. Im besonderen das System  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  zieht dabei aufgrund seiner außerordentlich hohen tetragonalen Verzerrung von bis zu  $\sim 18\%$  Aufmerksamkeit auf sich [21]. Diese hohe tetragonale Verzerrung lässt auf die Möglichkeit einer hohen spontanen Polarisierung schließen, ist aber auch mit hohen internen Spannungen verbunden [21–23]. Obwohl bekannt ist, dass mechanische Spannungen einen hohen Einfluss auf das Schaltverhalten von Ferroelektrika haben, wurde der Einfluss der tetragonalen Verzerrung auf die Eigenschaften von Ferroelektrika bisher nicht untersucht.

Ein Modellsystem, um den Einfluss der tetragonalen Verzerrung auf das Schaltverhalten von Ferroelektrika systematisch zu untersuchen ist lanthandotiertes  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ . Lanthandotierung ermöglicht es, die tetragonale Verzerrung über einen weiten Bereich zu variieren [24] und erlaubt so eine systematische Studie des Einflusses der tetragonalen Verzerrung auf das Schaltverhalten von Ferroelektrika.

In dieser Arbeit wird nun das Schaltverhalten von Ferroelektrika in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung am Modellsystem  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$  untersucht. Die Studie schließt sowohl elektrische als auch mechanische Belastungen ein. Auch werden strukturelle Veränderungen als Funktion der äußeren Belastung analysiert und anschließend mit den Ergebnissen der elektrischen und mechanischen Messungen verglichen. Dies soll ein tiefgehendes Verständnis vom Einfluss der tetragonalen Verzerrung auf die Eigenschaften von Ferroelektrika ermöglichen. Ziel ist es, strukturelle Orientierungspunkte zu liefern, die das gezielte Design neuer piezoelektrischer/ferroelektrischer Materialien ermöglichen.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Dieses Kapitel soll die Grundlagen für das Verständnis der hier betrachteten Thematik liefern. Grundlegende Eigenschaften wie Piezoelektrizität, Ferroelektrizität und Ferroelastizität werden dabei nur kurz erklärt. Ausführliche Beschreibungen dieser Eigenschaften können in entsprechenden Fachbüchern [3; 25–27] nachgelesen werden.

Im Anschluss an die Beschreibung der Piezo- und Ferroelektrizität werden einige der bisher untersuchten Hochtemperaturpiezoelektrika<sup>1</sup> vorgestellt. Die Einführung in das Material BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (BF-PT) wird in einem eigenen Kapitel geschehen. Neben der Darstellung der Eigenschaften von BF-PT werden auch mögliche Dotierungen und die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen vorgestellt. Außerdem erfolgt eine Beschreibung der bisher in der Literatur genannten Herstellungsverfahren.

### 2.1 Piezoelektrizität

Piezoelektrizität ist die Eigenschaft eines Kristalls unter mechanischer Belastung  $\sigma$  eine Polarisation  $P$  auszubilden. Diese Eigenschaft wird direkter piezoelektrischer Effekt genannt. Wird einem solchen Kristall unter Anlegen eines elektrischen Feldes  $E$  eine Dehnung  $S$  induziert, so ist vom inversen piezoelektrischen Effekt die Rede [3; 25; 27]. Ursache für diese Eigenschaft ist die Kristallstruktur. Nur wenn die Struktur nicht inversionssymmetrisch ist, können bei einer Deformation der Elementarzelle die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ionenteilgitter derart verschoben werden, dass ein Dipolmoment entsteht und sich eine makroskopische Polarisationsänderung ergibt. Von den existierenden 32 Punktgruppen besitzen 21 kein Inversionszentrum, wobei jedoch nur 20 dieser Kristallstrukturen piezoelektrisch sind. Die Ausnahme bildet die Punktgruppe 432, welche nicht piezoelektrisch ist.

Sowohl der direkte, als auch der inverse Piezoeffekt sind lineare Effekte, die durch die Gleichungen 2.1 und 2.2 beschrieben werden können[25–27]

$$P_i = d_{ikl}\sigma_{kl} + \chi_{ij}E_j \quad (2.1)$$

$$S_{jk} = s_{jklm}\sigma_{lm} + d_{ijk}E_i \quad (2.2)$$

---

<sup>1</sup>HT-Piezoelektrika

$P_i$  ist die Polarisierung,  $\chi_{ij}$  die dielektrische Suszeptibilität,  $d_{ikl}$  der piezoelektrische Tensor,  $S_{jk}$  die mechanische Dehnung,  $\sigma_{kl}$  die mechanische Spannung,  $E_j$  das elektrische Feld und  $s_{jklm}$  die elastische Nachgiebigkeit. Dabei gilt, dass  $\chi = \epsilon_r - 1 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1$ , wobei  $\epsilon_r$  die relative Permittivität und  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums ist. Für  $\epsilon_r \gg 1$  wird angenommen, dass näherungsweise  $\chi = \epsilon_r$  gilt. Die Gleichungen 2.1 und 2.2 gelten nur für den Fall, dass die aufgetragenen mechanischen Lasten oder elektrischen Felder so klein sind, dass keine nichtlinearen Effekte auftreten. Für hinreichend kleine Belastungsintervalle können dann  $d_{ikl}$  und  $\chi_{ij}$  als konstant erachtet werden. Andernfalls sind sie eine Funktion der aufgetragenen Belastung. Im Falle kleiner Belastungen bestimmen sich der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33}$  (reduzierte Schreibweise von  $d_{333}$ ) und die dielektrische Permittivität  $\epsilon_{33}$  aus den Beziehungen 2.3 und 2.4, welche sich wiederum aus den piezoelektrischen Grundgleichungen 2.1 und 2.2 ergeben.

$$d_{33} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial \sigma_3} \right)_{E,T} = \left( \frac{\partial S_3}{\partial E_3} \right)_{\sigma,T} \quad (2.3)$$

$$\epsilon_{33} = \left( \frac{\partial P_3}{\partial E_3} \right)_{\sigma,T} \quad (2.4)$$

## 2.2 Ferroelektrizität und Ferroelastizität

Während in rein piezoelektrischen Materialien eine Polarisierung über eine mechanische Spannung induziert werden kann, zeigt eine Untergruppe dieser Materialien aufgrund ihrer Struktur eine permanente spontane Polarisierung. Diese Materialien werden Pyroelektrika genannt und zeigen eine spontane Polarisierung, die gemäß Gleichung 2.5 von der Temperatur abhängt. Dabei ist  $p$  der pyroelektrische Koeffizient,  $\Delta P$  die Polarisationsänderung und  $\Delta T$  die Temperaturänderung.

$$\Delta P = p \cdot \Delta T \quad (2.5)$$

Diese spontane Polarisierung entsteht entlang einer in der Kristallstruktur vorhandenen polaren Achse und wird beim Durchlaufen einer Phasenumwandlungstemperatur, der Curie-Temperatur  $T_c$ , induziert.

In Ferroelektrika, die wiederum eine Untergruppe der Pyroelektrika darstellen, kann diese spontane Polarisierung über eine von außen angelegte elektrische und/oder mechanische Belastung in ihrer Richtung verändert werden. Die möglichen Richtungen, in die die Polarisierung ausgerichtet sein kann, hängt dabei wieder von der Kristallstruktur des Materials ab. Je nach Kristallstruktur kann die Polarisationsrichtung entlang mehrerer polarer Achsen ausgerichtet sein. So existieren beispielsweise für die tetragonale ferroelektrische Perowskitstruktur 6 mögliche Richtungen, in die die Polarisierung ausgerichtet sein kann. In der rhomboedrischen Perowskitstruktur existieren 8 mögliche Richtungen für die Polarisierung. Wird die Polarisationsrichtung verändert, so ist von „ferroelektrischem Schalten“ der Polarisierung die Rede. Um einen Schaltvorgang induzieren zu können, muss die äußere Belastung einen bestimmten Wert übersteigen. Im Fall einer elektrischen Belastung ist dies das Koerzitivfeld  $E_c$  und im Fall von mechanischer Belastung ist dies die Koerzitivspannung  $\sigma_c$ . Je nachdem, um welchen Winkel

die Polarisationsrichtung gedreht wird, ist von 180°- oder 90°-Schalten (tetragonale Struktur), bzw. von 71°-, 109°- oder 180°-Schalten (rhomboedrische Struktur) die Rede.

Neben der hier erwähnten Perowskitstruktur existieren auch noch andere ferroelektrische Strukturen wie die Bismut-Lagen-Struktur. Diese Strukturen werden in dieser Arbeit nicht betrachtet und werden daher auch nicht weiter behandelt.

Neben ferroelektrischen Materialien existieren auch Materialien, die bei Durchlaufen einer Phasenumwandlungstemperatur eine spontane Dehnung erzeugen, was „Ferroelastizität“ genannt wird. Ferroelastizität muss nicht zwangsläufig gemeinsam mit Ferroelektrizität auftreten. Es gibt auch ferroelastische Materialien, die nicht ferroelektrisch sind. Da diese allerdings nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, werden diese Materialien hier nicht weiter diskutiert. In ferroelastischen Materialien wird das Umorientieren einer Elementarzelle mittels mechanischer Spannung als „ferroelastisches Schalten“ bezeichnet. Dabei wird die Orientierung der Elementarzelle immer um einen von 180° verschiedenen Winkel gedreht, welcher wiederum von der Kristallstruktur abhängt. Die Vorgänge des „Schaltens“ werden in Kapitel 2.2.2 genauer besprochen.

### 2.2.1 Die Perowskitstruktur

Eine für Ferroelektrika wichtige Kristallstruktur ist die Perowskitstruktur. Sie ist in Abbildung 2.1 am Beispiel  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  gezeigt, da sich diese Arbeit mit diesem Material beschäftigt. Die Perowskitstruktur besitzt die Stöchiometrie  $\text{ABO}_3$ . Dabei nehmen die A-Ionen die Ecken der Elementarzelle ein, während sich das B-Ion im Zentrum der Elementarzelle befindet (siehe kubische Modifikation). Die Sauerstoffionen finden auf den Seitenflächen der Perowskit-Einheitszelle Platz. Im Falle von  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  besetzen die Blei- und Bismutionen die A-Plätze, während das Eisen und das Titan auf dem B-Platz lokalisiert sind. Die kubische Perowskitstruktur ist oberhalb von  $T_c$  stabil und ist zentrosymmetrisch. Das Material ist in dieser Form nicht ferroelektrisch, sondern paraelektrisch, da die positiven und negativen Ionenteilgitter zusammenfallen. Unterhalb der Curie-Temperatur kann ein Ferroelektrikum mit Perowskitstruktur eine tetragonal (siehe Abb. 2.1), rhomboedrisch, orthorhombisch, monoklin oder triklin verzerrte Perowskitstruktur besitzen und ist ferroelektrisch. Es kommt zu einer Verschiebung des Zentralatoms entlang einer kristallographischen Achse, was zur Folge hat, dass die positiven und negativen Ionenteilgitter nicht mehr zusammenfallen und sich eine Polarisation ausbildet. Dies liegt an der potentiellen Energie, die unterhalb von  $T_c$  für eine Verschiebung des Zentralatoms entlang einer kristallographischen Achse minimal wird.

Durch die beim Kühlen unter  $T_c$  hervorgerufene Verzerrung der vormals kubischen Perowskitstruktur kommt es auch zu einer spontanen Dehnung der Einheitszelle. Materialien mit z.B. tetragonaler Perowskitstruktur können somit ferroelastische Eigenschaften besitzen.

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, die A-, bzw. B-Plätze mit Ionen/Elementen zu besetzen. Die Stabilität der Perowskitstruktur lässt sich dabei über den von Goldschmidt eingeführten Toleranzfaktor abschätzen [3; 28]. In ihn gehen die Ionenradien der in der Verbindung



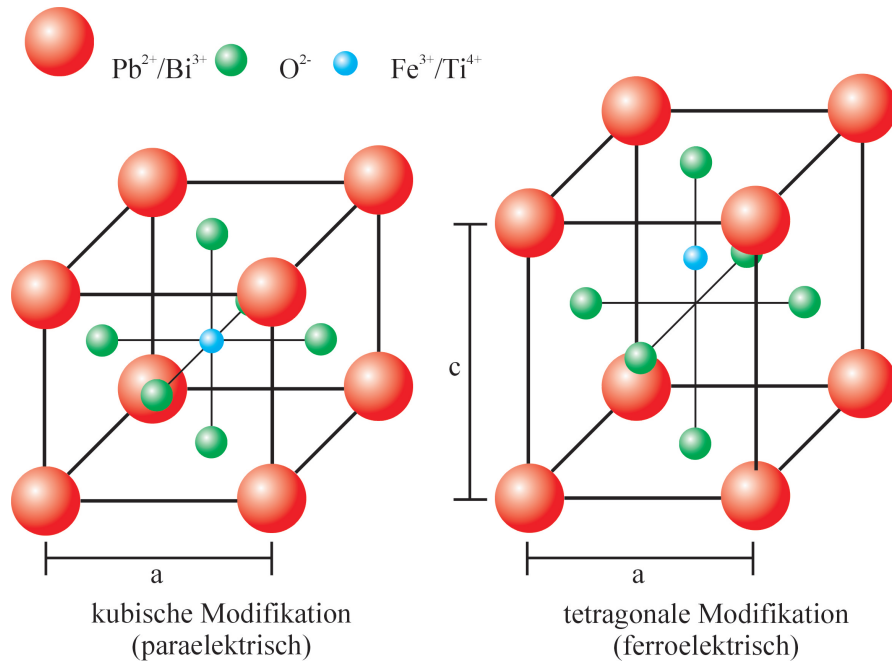


Abbildung 2.1: Schemazeichnung der kubischen und tetragonalen Perowskitstruktur am Beispiel  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ . Die kubische Struktur entspricht der Hochtemperaturphase und die tetragonale Struktur einer Tieftemperaturphase.

enthaltenen Elemente ein. Er errechnet sich über Gleichung 2.6.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.6)$$

Dabei sind  $r_A$  der A-Ionenradius bzw.  $r_B$  der B-Ionenradius und  $r_O$  der Radius der Sauerstoffionen. Es ist wichtig zu erwähnen, dass der Ionenradius stark davon abhängt, wie die Elemente in der Einheitszelle koordiniert sind und welche Oxidationsstufe das jeweilige Element besitzt. In der Perowskitstruktur ist das A-Ion 12-fach koordiniert, während die B- und Sauerstoffionen 6-fach koordiniert sind [20]. Die Perowskite sind in der Regel stabil, wenn der Toleranzfaktor Werte zwischen 0,88 und 1,09 annimmt. Nach Goldschmidt bedeutet ein Toleranzfaktor von 1, dass das gewählte System eine kubische Perowskitstruktur besitzt. In ferroelektrischen Perowskiten kann angenommen werden, dass für  $t < 1$  das System die Tendenz hat, eine Perowskitstruktur anzunehmen, die rhomboedrisch oder monoklin verzerrt ist. Für  $t > 1$  liegt tendenziell eine tetragonal verzerrte Perowskitstruktur vor, wobei das Verhältnis der Gitterparameter ( $c$ -Achse zu  $a$ -Achse) - das  $c/a$ -Verhältnis - Auskunft über die Stärke der tetragonalen Verzerrung gibt. Es sei hier im Vorfeld darauf hingewiesen, dass die tetragonale Verzerrung im Laufe dieser Arbeit auch kurz „Tetragonalität“ genannt werden wird. Der Toleranzfaktor ist lediglich ein grober Richtwert und sollte mit Vorsicht genossen werden [29]. Viele Materialsysteme ändern, abhängig von Temperatur, Zusammensetzung oder äußerer Belastung, die Kristallstruktur. Genaue Aussagen über die tatsächliche Kristallstruktur sind mit dem Konzept des Toleranzfaktors nicht möglich. Auch kann über den Toleranzfaktor nicht ermittelt werden, ob die gewählte Verbindung ferroelektrisches Verhalten zeigen wird.

Der Vorteil der Perowskitstruktur gegenüber anderen Strukturen in Ferroelektrika ist, dass sie im ferroelektrischen Fall mehrere polare Achsen aufweist, entlang derer die Dipole ausgerichtet sein können. So können, z.B. unter Anlegen eines elektrischen Feldes die Dipole besser entlang des elektrischen Feldes ausgerichtet werden. Dies ermöglicht es, einen Zustand im Material zu induzieren, der einer Texturierung sehr ähnlich ist. Andere ferroelektrische Kristallstrukturen, wie die Bismut-Lagen-Struktur in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , zeigen tendenziell nur sehr geringe piezoelektrische Eigenschaften. Diese Materialien, aber auch nicht-ferroelektrische Piezoelektrika wie  $\text{SiO}_2$ , benötigen eine Texturierung oder die Herstellung als Einkristall, um die piezoelektrischen Eigenschaften nutzen zu können. In Abbildung 2.2 sind die piezoelektrischen Koeffizienten verschiedener piezoelektrischer Materialien über ihren Curie-Temperaturen aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Nichtperowskite zwar hohe Curie-Temperaturen aufweisen können, je-

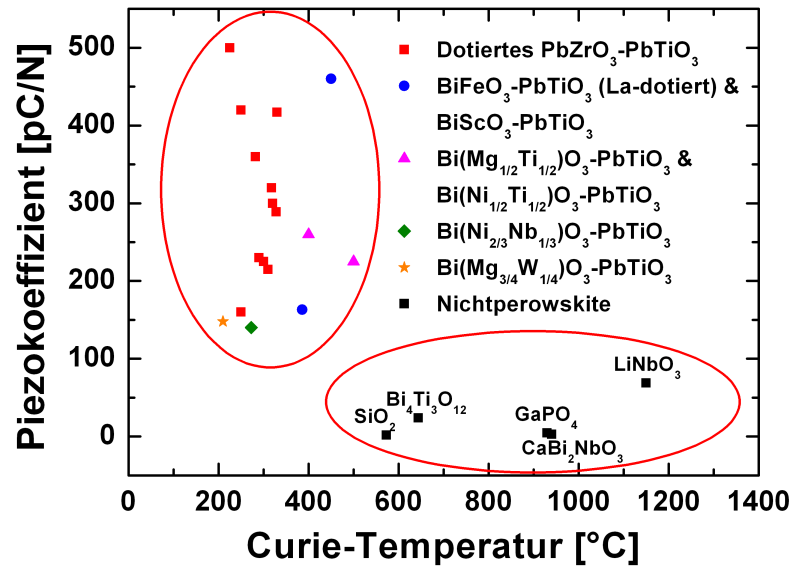


Abbildung 2.2: Vergleich zwischen Materialien mit und ohne Perowskitstruktur

doch nur sehr geringe piezoelektrische Koeffizienten besitzen. Niedrigere Curie-Temperaturen, aber dafür wesentlich höhere Piezokoeffizienten, erreichen Materialien mit Perowskitstruktur.

Um noch bessere ferroelektrische Eigenschaften zu erhalten, wird es angestrebt, zwei verschiedene Perowskitstrukturen nebeneinander vorliegen zu haben. In  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  (PZT) existiert beispielsweise eine nahezu temperaturunabhängige Phasengrenze bei 48 mol%  $\text{PbTiO}_3$ , die die rhomboedrische und die tetragonale Phase voneinander trennt [3]. Für Zusammensetzungen an dieser Phasengrenze liegen die rhomboedrische Phase und die tetragonale Phase nebeneinander vor. Diese Phasengrenze wird morphotrope Phasengrenze (MPB) genannt. Definiert ist die MPB als Bereich struktureller Änderungen als Funktion der Zusammensetzung. Durch die Koexistenz beider Phasen ergeben sich mehr Möglichkeiten, die Polarisation, beispielsweise über ein elektrisches Feld in ihrer Richtung zu verändern, und so ein möglichst starkes piezoelektrisches Verhalten zu induzieren. Diese Maximierung der piezoelektrischen Ei-

genschaften im Bereich der MPB ist in Abbildung 2.3 am Beispiel von  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  gezeigt [30]. Mit Annäherung an die MPB von der  $\text{BiScO}_3$ -reichen Seite steigt der Wert des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  immer mehr an, zeigt ein Maximum an der MPB und nimmt bei weiterer Zugabe von  $\text{PbTiO}_3$  wieder ab.

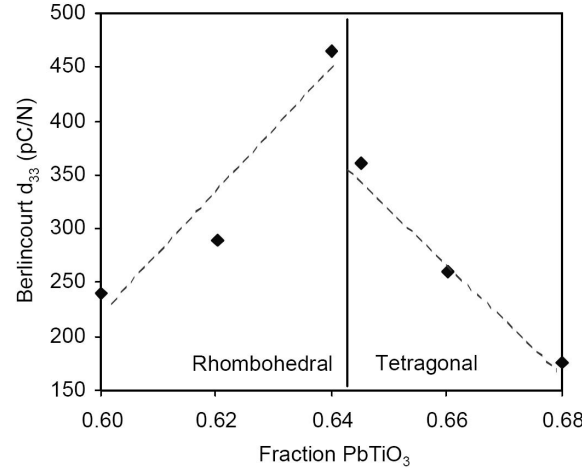


Abbildung 2.3: Eigenschaftsverbesserung im Bereich der morphotropen Phasengrenze am Beispiel  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  [30]

Die genauen Gründe für die im Bereich der MPB auftretenden Eigenschaften werden bis heute angeregt diskutiert und sind daher nicht abschließend geklärt. Ihre Existenz gilt aber dennoch als ein Kriterium für die Erreichbarkeit guter piezoelektrischer und ferroelektrischer Eigenschaften. In der Literatur gibt es diverse Theorien zur Ursache der besonderen Eigenschaften im Bereich der MPB [31–34]. Aus didaktischen Gründen werden diese Theorien jedoch erst in Kapitel 5.2.1 erklärt. Diese werden dann direkt zur Diskussion der gemessenen Daten herangezogen.

## 2.2.2 Domänenstruktur und Domänenschalten

In einer polykristallinen Keramik sind die kristallographischen Richtungen der Körner verschieden zueinander ausgerichtet. Somit wird sich beim Durchlaufen der Curie-Temperatur, die spontane Polarisierung – gemäß der Symmetrie der Kristallstruktur – in der Keramik wahllos in die jeweils möglichen Richtungen ausbilden. Die Polarisationsrichtung innerhalb eines Korns ist dabei nicht einheitlich, sondern es bilden sich Bereiche einheitlicher Dipolorientierung aus, die ferroelektrische Domänen genannt werden. Dies ist in Abbildung 2.4 schematisch anhand eines Korns gezeigt. Diese Domänen bilden sich aus energetischen Gründen. Die beim Durchlaufen der Curie-Temperatur entstehende spontane Polarisierung führt zu Oberflächenladungen an Korngrenzen oder der Probenoberfläche. Diese generieren ein depolarisierendes Feld  $E_d$ , das der Polarisationsrichtung entgegen gerichtet ist. Wird dieses Feld zu groß, so ist es energetisch günstiger, in Domänen aufzuspalten. Diese Domänen werden dann durch Domänenwände getrennt. Je nachdem, wie die Dipole der Domänen zueinander orientiert sind, ist beispielsweise von  $180^\circ$ -,  $90^\circ$ -,  $71^\circ$ - oder  $109^\circ$ -Domänenwänden die Rede. Wird die Polarisationsrichtung in einer Domäne verändert, so wird dies „Domänenschalten“ genannt. Dabei

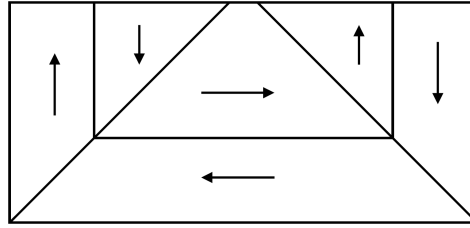


Abbildung 2.4: Schematische vereinfachte Darstellung einer in einem Korn vorliegenden Domänenstruktur.

sind ferroelektrisches und/oder ferroelastisches Domänenschalten der Grund für Abweichungen vom linearen piezoelektrischen Effekt. Domänenschalten ist eine Abfolge von Keimbildung und Domänenwandbewegung. Dies soll vereinfacht anhand eines 1-domänigen Korns mit einem  $180^\circ$ -Domänenkeim erläutert werden (siehe Abbildung 2.5) [26]. Keimbildung ist ein thermisch aktivierter Prozess. Aufgrund von Gitterschwingungen bilden sich immer wieder verschieden große Keime mit entgegengesetzter Polarisationsrichtung. Diese sind jedoch nicht stabil und zerfallen wieder. Wird ein elektrisches Feld an die Probe angelegt so können diese Keime stabilisiert werden. Ist das elektrische Feld stark genug beginnt der Keim zu wachsen. Dabei wächst er, vom Feld angetrieben, zunächst in einer Vorwärtsrichtung durch das ganze Korn, woran sich seitliches Wachstum des Keims anschließt. Domänenschalten ist der Grund für das Auf-

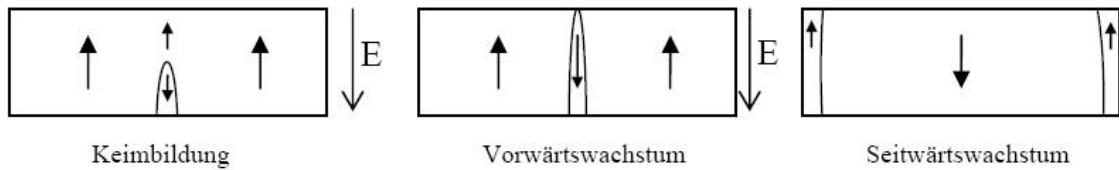


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Domänenschaltens mit Keimbildung und Domänenwandbewegung am Beispiel des  $180^\circ$ -Schaltens[26]

treten der ferroelektrischen Hysterese. Eine solche Hysterese ist in Abbildung 2.6 (a) gezeigt. Für eine unbehandelte, ungepolte Probe werden beim ersten feldinduzierten Aufpolen die bis dahin noch zufällig orientierten Domänen entlang des elektrischen Feldes ausgerichtet. Dabei fällt auf, dass die Polarisation nicht exakt bei  $E_c$  sprunghaft ansteigt, sondern dass sich schon etwas unterhalb von  $E_c$  eine makroskopische Polarisation ausbildet. Dies liegt an der unterschiedlichen kristallographischen Ausrichtung der Körner und Domänen zum elektrischen Feld. Einige der Domänen sind günstig, andere wiederum weniger günstig zum elektrischen Feld ausgerichtet. Dies führt dazu, dass nicht alle Domänen bei einer bestimmten Feldstärke schalten. Es handelt sich dabei eher um eine Schaltverteilung, die ihr Maximum an Schaltvorgängen bei  $E_c$  besitzt. Neben der Ausrichtung zum elektrischen Feld beeinflussen auch Defekte und innere Spannungen im Material das Schaltverhalten von Ferroelektrika [16; 17; 35; 36], wobei wiederum die internen Spannungen und das Domänenschalten kompliziert miteinander verknüpft sind [37]. Sind die Domänen geschaltet, läuft die Polarisation in eine Sättigung  $P_{sat}$ . Nach dem ersten Aufpolen wird das elektrische Feld entfernt, und es kommt zu einem leichten Rückgang der Polarisation, der in einer remanenten Polarisation  $P_r$  bei  $E = 0$  endet. Dieser Rückgang in

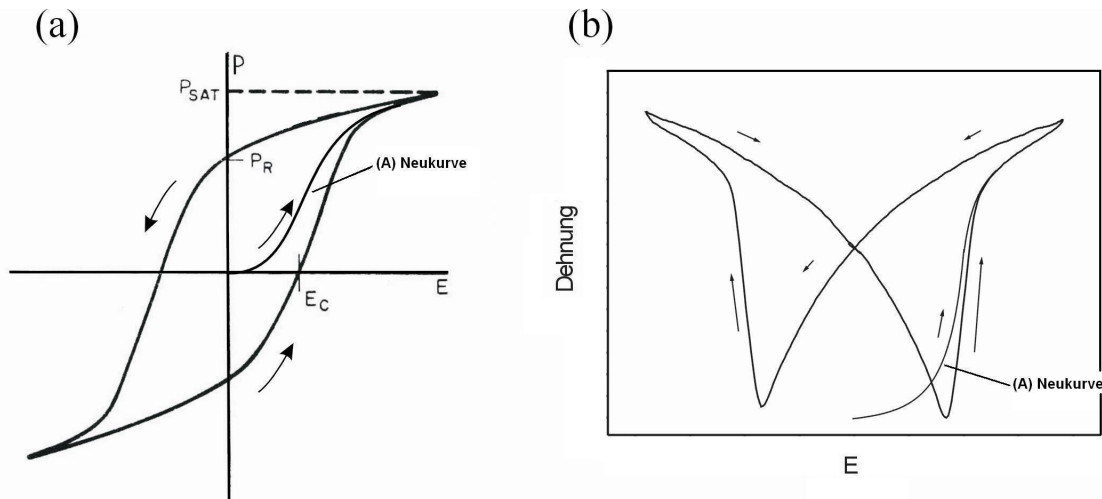


Abbildung 2.6: Exemplarische Darstellung einer typischen Polarisationshysterese (a) [3] und einer Dehnungshysterese (b)

der Polarisation wird durch Rückstellkräfte wie das depolarisierende Feld  $E_d$ , Defekte im Material oder interne Spannungen hervorgerufen. Wird das elektrische Feld entgegengesetzt an die nun gepolte Probe angelegt, dann wird sich die Polarisation umkehren, in eine Sättigung  $-P_{sat}$  laufen und bei Entfernen des elektrischen Feldes in einer remanenten Polarisation  $-P_r$  enden. Um den Zustand einer ungepolten und unbehandelten Probe zu erhalten, muss diese über ihre Depolarisationstemperatur erhitzt werden. Dies muss nicht zwangsläufig die Curie-Temperatur sein, auch andere gegebenenfalls existierende Phasenumwandlungen kommen dafür in Frage. Wird die Polarisation speziell um einen von  $180^\circ$  verschiedenen Wert gedreht, so führt dies in einer Perowskitstruktur mit spontaner Dehnung zu einer remanenten Dehnungsänderung im Material. Dies ist in Abbildung 2.7 schematisch gezeigt. Wird die Polarisationsrichtung um  $180^\circ$  gedreht, so ist dies nicht mit einer remanenten Dehnungsänderung verbunden (Abb. 2.7 (a)). Bei einem Nicht- $180^\circ$  Schaltvorgang entsteht dagegen eine Dehnung  $\Delta S$  im Material (Abb. 2.7 (b)). Durch Nicht- $180^\circ$ -Domänenschalten ergibt sich die so genannte „Schmetterlingshysterese“. Diese ist in Abbildung 2.6 (b) gezeigt. Für die unbehandelte Probe führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zu einem Ausrichten der Einheitszellen in Feldrichtung. Sind nahezu alle Domänen ausgerichtet, läuft die Dehnung in eine Sättigung. Wird das elektrische Feld entfernt, geht die Dehnung durch zurückschaltende Domänen auf einen remanenten Wert zurück. Das anschließende Anlegen eines negativen elektrischen Feldes hat eine weitere Abnahme der Dehnung zur Folge, welche nach Durchlaufen eines Minimums wieder steil ansteigt. Auch hier ist Domänenschalten verantwortlich für die Abweichungen vom linearen piezoelektrischen Effekt. Zur Ausbildung einer Dehnungshysterese, die eine makroskopische remanente Dehnung zeigt, ist eine remanente Dehnungsänderung beim Umorientieren der Polarisationsrichtung nötig, so wie sie durch Nicht- $180^\circ$ -Schalten hervorgerufen wird. Daher kann mechanische Spannung nur Domänenschalten hervorrufen, welches von  $180^\circ$ -Schalten verschieden ist und so mit einer Dehnungsänderung verbunden ist. Aufgrund dieser nicht-linearen Effekte im Bereich hoher Feldstärken verliert das für kleine Belastungen definierte Kleinsignal- $d_{33}$  aus Gleichung 2.3

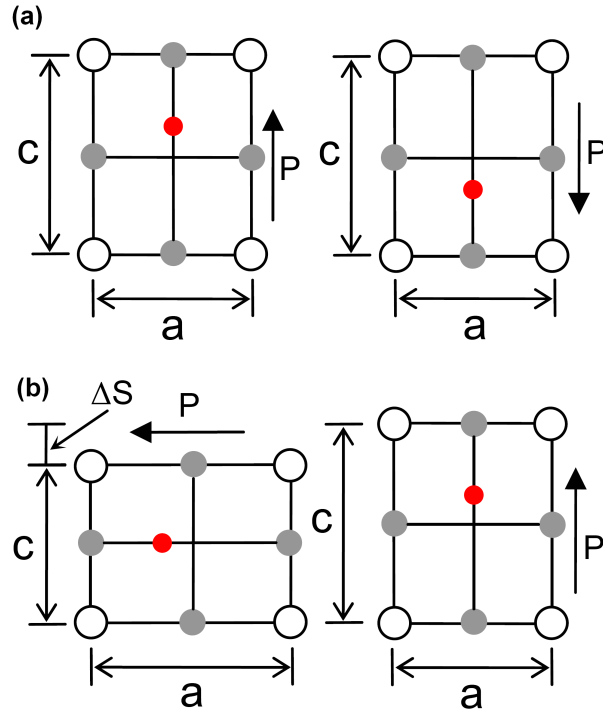


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von 180°- (a) und Nicht-180°-Schalten (b). Gezeigt ist ebenfalls die beim Nicht-180°-Schalten entstehende Dehnung.

seine Gültigkeit. Um allerdings auch Piezoelektrika unter hoher elektrischer Belastung vergleichen zu können, wird die maximale Dehnung  $S_{max}$  über dem maximalen Feld  $E_{max}$  normiert. Dies ergibt dann das Großsignal- $d_{33}^\dagger$  gemäß Gleichung 2.7.

$$d_{33}^\dagger = \frac{S_{max}}{E_{max}} \quad (2.7)$$

Ist dieser Wert hoch, so wird mit wenig elektrischem Feld eine hohe mechanische Dehnung erzielt. Wird, um eine hohe Dehnung zu erreichen, mehr Feld benötigt oder wird trotz hohem elektrischen Feld weniger Dehnung erreicht, so ist dieser Wert entsprechend niedriger. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass dieser Wert dennoch feldabhängig ist. Daher sollten möglichst  $d_{33}^\dagger$ -Werte verglichen werden, die unter gleichen maximalen Feldern bestimmt wurden.

Im Rahmen der Beschreibung des Domänenschaltens wird zwischen reversibler und irreversibler Domänenwandbewegung unterschieden. Die Unterscheidung zwischen diesen Prozessen soll anhand Abbildung 2.8 durchgeführt werden. Gezeigt ist der Potentialverlauf (rote Kurve) im Bereich einer Domänenwand. Der Potentialverlauf zeigt viele lokale Minima. Diese entstehen durch Defekte im Material, welche die Domänenwandbewegung erschweren. Die Domänenwand und die jeweiligen Polarisationsrichtungen sind blau dargestellt. Reversible Domänenwandprozesse werden jene Bewegungen genannt, welche sich nur innerhalb eines Minimums abspielen [38]. Eine Domänenwandverschiebung aus dem lokalen Minimum heraus wird als irreversible Domänenwandbewegung bezeichnet. Es benötigt eine von außen angelegte treibende Kraft, die die Domäne wieder in ihre Ausgangsposition zurückdrängt [38]. Wichtig ist, dass diese Domänenprozesse keine Nukleation beinhalten. Domänennukleation ist besonders im Hochfeld-

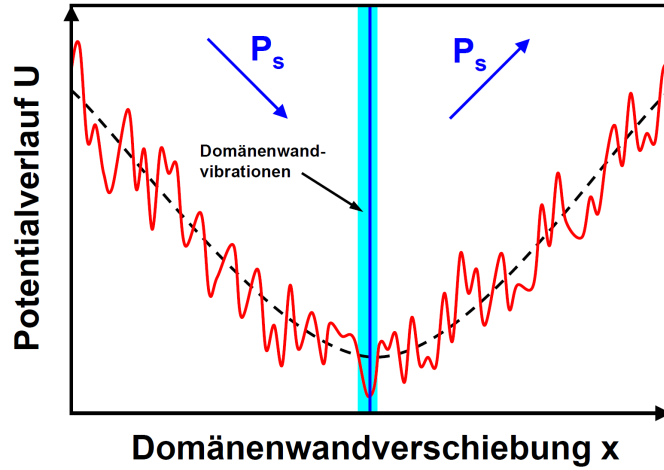


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs zur Erläuterung der verschiedenen Domänenprozesse [38].

bereich der  $\epsilon'(E)$ -Kurve von Bedeutung [38], da für  $E = E_c$  schlagartig eine große Anzahl von Keimen stabil wird. Wird die Permittivität  $\epsilon'_r$  als Funktion des elektrischen Feldes betrachtet, lassen sich Aussagen über das Domänenschalten und die Domänenwandbeweglichkeit treffen. Aus dem Verlauf der Permittivität können über die Rayleigh-Beziehung (siehe Gleichung 2.8) Angaben über reversible und irreversible Domänenprozesse gemacht werden [38–45].

$$\epsilon'_r(E_0) = \epsilon'_0 + \alpha' (E_0 - E'_t) \quad (2.8)$$

In Gleichung 2.8 ist  $\epsilon'_r$  die dielektrische Permittivität,  $\epsilon'_0$  die Permittivität bei Null-Feld,  $\alpha'$  der Rayleigh-Parameter,  $E'_t$  die Schwellenfeldstärke und  $E_0$  die maximal angelegte Feldstärke. Das zu erwartende Verhalten ist dabei in Abbildung 2.9 gezeigt [38]. Die Rayleigh-Beziehung gilt

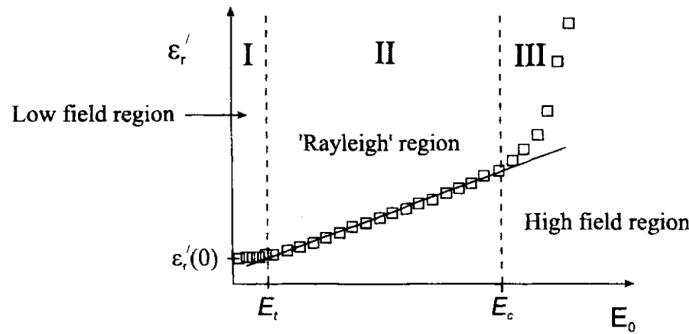


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der feldabhängigen Permittivität in ferroelektrischen Keramiken über einen breiten Feldbereich [38].

dabei nur im entsprechenden Rayleigh-Bereich, in welchem irreversible Domänenwandbewegungen ablaufen. Der Niedrigfeldbereich wird dabei von reversiblen Domänenwandvibrationen und dem intrinsischen piezoelektrischen Effekt bestimmt. Im Hochfeldbereich oberhalb der Koerzitivfeldstärke  $E_c$  nimmt die Anzahl stabiler Domänenkeime mehr und mehr zu. Dadurch kommt es zu ausgeprägtem Keimwachstum. Zusätzlich findet weitreichende Domänenwandbewegung statt. Diese Faktoren führen zu dem beobachteten nichtlinearen Verhalten.

## 2.3 Einfluss mechanischer Spannungen auf das Verhalten von Ferroelektrika

Die direkte Auswirkung externer mechanischer Spannung auf ein ferroelektrisches/ferroelastisches Material ist ferroelastisches Domänenschalten. Das ferroelastische Verhalten dieser Materialien soll anhand von Abbildung 2.10 erläutert werden. In einer ungepolten Probe (Abb. 2.10 (a)) sind die Domänen zufällig in ihrer Polarisationsrichtung ausgerichtet. In einer gepolten Probe (Abb. 2.10 (b)) sind die Domänen idealerweise alle in einer Richtung ausgerichtet [5; 6]. Wird eine mechanische Spannung auf die Proben aufgebracht, dann ist das Verhalten beider zunächst linear-elastisch (A-B in Abb. 2.10 (b)). Überschreitet die mechanische Last die Koerzitivspannung, findet Nicht-180°-Schalten statt, und die Domänen nehmen in diesem Fall eine Ausrichtung senkrecht zur Belastungsrichtung ein [5; 6]. Dabei weicht das Spannungs-Dehnungs-Verhalten vom linearen Verhalten ab (C). Im Falle der gepolten Probe ergibt sich zusätzlich noch eine Änderung in der Polarisation der Probe [5; 6]. Dabei entspricht der lineare Bereich (A-B) dem linearen direkten Piezoeffekt und alle nicht-linearen Änderungen (C) Domänenschalten. Eine Polarisationsänderung der Probe ist im ungepolten Fall nicht messbar, da im linearen Bereich alle Domänen wahllos ausgerichtet sind, was sich in einer Netto-Probenpolarisation von Null äußert (siehe Abb. 2.10 (a)). Oberhalb von  $\sigma_c$  werden sich die Domänen ohne Vorzugsrichtung senkrecht zur Belastungsrichtung orientieren, was in der Summe ebenfalls zu einer Probenpolarisation von Null führt (siehe Abb. 2.10). Es

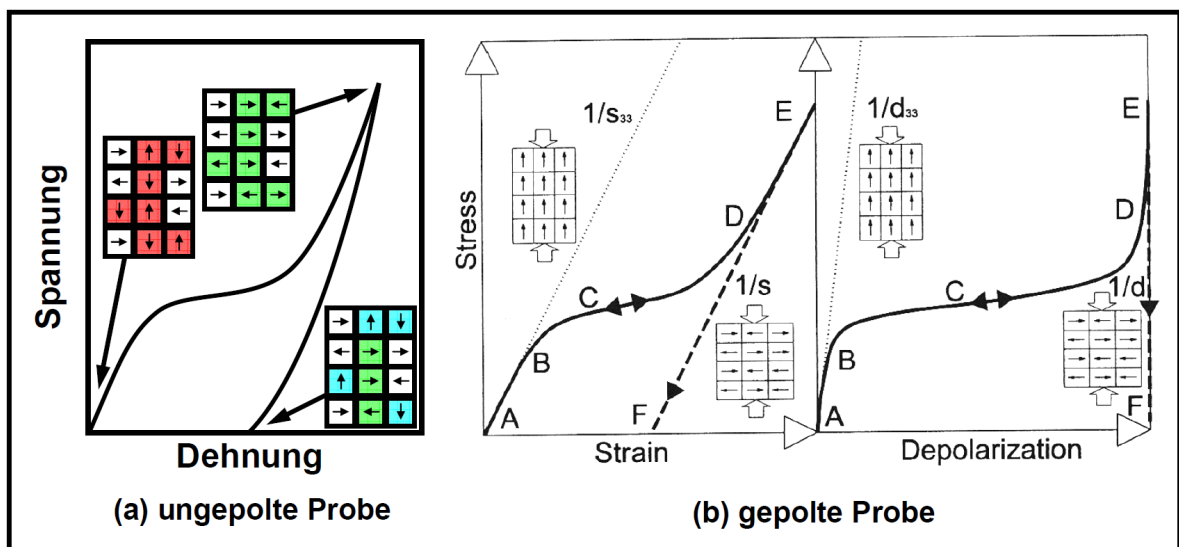


Abbildung 2.10: Spannungs-Dehnungs-Kurven und stark vereinfacht dargestellte Domänenstrukturen einer ungepolten (a) und einer gepolten Probe (b) [5]. Für die gepolte Probe ist ebenfalls die Polarisationsänderung über der mechanischen Last aufgetragen.

findet zwar Domänenschalten statt, die Nettopolarisationsänderung ist allerdings gleich Null. Mit den farbig markierten Domänen sollen solche Domänen hervorgehoben werden, die einen Schaltvorgang durchführen. Nachdem nahezu alle schaltbaren Domänen umorientiert sind, schließt sich wieder ein linearer Bereich (D-E) an. In beiden Probentypen kann allerdings bei Entlastung der Proben auch Rückschalten der Domänen erfolgen (siehe Abb. 2.10 (a)). Die für



das Rückschalten verantwortlichen treibenden Kräfte sind dabei die gleichen wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

Wird ein elektrisches Feld mit einer mechanischen Spannung kombiniert, dann können sich das elektrische Feld und die mechanische Spannung gegenseitig beeinflussen. Im Falle einer gepolten Probe kann ein elektrisches Feld, dass in Richtung der Probenpolarisation und parallel zur mechanischen Druckbelastung ausgerichtet ist, das Zurückschalten der Domänen forcieren. Das kann soweit gehen, dass eine zuvor erreichte Polarisationsänderung in der Probe wieder rückgängig gemacht wird [46; 47]. Spannungs-Depolarisations-Kurven, gemessen an PZT unter gleichzeitig angelegtem elektrischem Feld, sind in Abbildung 2.11 (a) gezeigt. Wird beispielsweise ein konstantes Feld von 2 kV/mm an die Probe angelegt während die Spannung aufgebracht wird, so geht bei Entlastung die Polarisation auf ihren Ursprungswert zurück [47]. Die Stärke des Rückschaltens hängt dabei vom rücktreibenden Feld ab, das der mechanischen

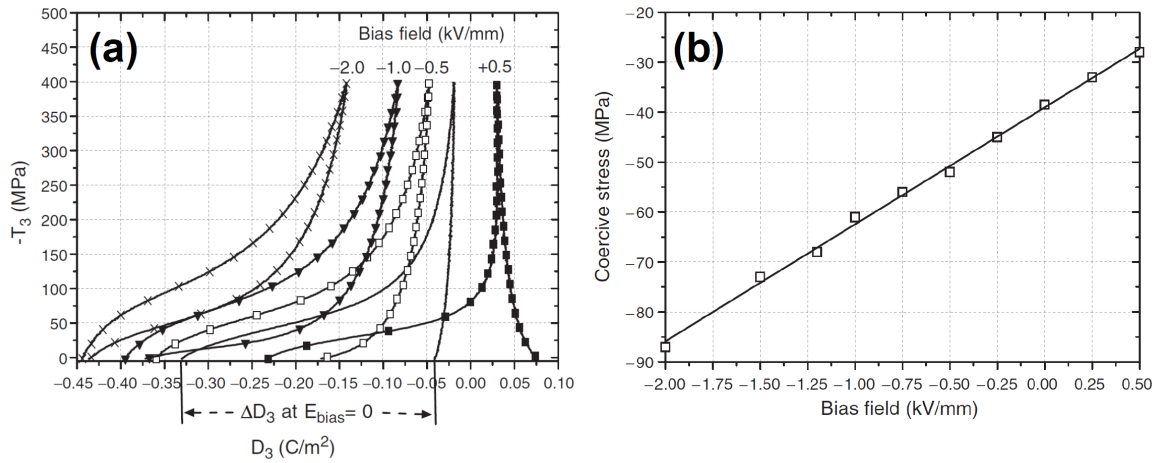


Abbildung 2.11: Spannungs-Depolarisations-Kurven von PZT unter angelegtem elektrischem Bias-Feld (a) und Koerzitivspannung als Funktion des gleichzeitig angelegten elektrischen Feldes [47].

Spannung entgegen wirkt. Wird wie in Abbildung 2.11 (a) das Vorzeichen des elektrischen Bias-Feldes geändert, kann das auch dazu führen, dass bei Entlastung eine Probenpolarisation in entgegengesetzter Richtung erzeugt wird. Die elektrische Feldstärke beeinflusst ebenfalls die Höhe der Koerzitivspannung, die nötig ist, um ferroelastisches Domänenschalten zu induzieren [47]. Dies ist in Abbildung 2.11 (b) gezeigt. Elektrisches Feld und mechanische Spannung wirken in entgegengesetzte Richtung, wie in Abbildung 2.12 dargestellt [46; 48]. Dabei ist  $E$  das elektrische Feld,  $\sigma$  die mechanische Spannung,  $P_s$  die spontane Polarisation und  $S_s$  die spontane Dehnung. In dem hier gezeigten Belastungsfall bewirkt die mechanische Last eine Erhöhung des Volumens der  $90^\circ$ -Domänen, wogegen das elektrische Feld eine Erhöhung des  $180^\circ$ -Domänenvolumens bewirkt. Nach Zhou et al. [47] setzen sich die Beiträge für Polarisation und Dehnung bei gleichzeitiger und parallel/antiparallel ausgerichteter elektrischer und mechanischer Belastung wie folgt zusammen: Die Polarisation setzt sich zusammen aus einem dielektrischen Beitrag  $\epsilon_{33}E_3$ , einem Beitrag der durch Domänenschalten erzeugten remanenten Polarisation  $P_{3,r}$  und dem Beitrag des direkten Piezoeffektes  $d_{33}\sigma_3$ . Die Dehnung setzt sich wiederum zusammen aus einem linear elastischen Beitrag  $s_{33}\sigma_3$ , einem Beitrag der aus Do-

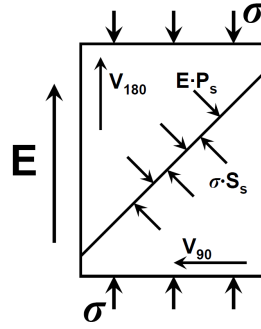


Abbildung 2.12: Wirkungsweise des elektrischen Feldes und der mechanischen Spannung auf eine 90°-Domänenwand [46; 48].

mänenschalten hervorgegangenen remanenten Dehnung  $S_{3,r}$  und einem Beitrag des inversen piezoelektrischen Effektes  $d_{33}E_3$ . Diese summieren sich auf gemäß Gleichung 2.9 und 2.10 [47].

$$P_3 = \epsilon_{33}E_3 + P_{3,r} + d_{33}\sigma_3 \quad (2.9)$$

$$S_3 = s_{33}\sigma_3 + S_{3,r} + d_{33}E_3 \quad (2.10)$$

So wie ein elektrisches Feld das Spannungs-Dehnungs-Verhalten beeinflussen kann, so bewirkt eine externe mechanische Last auch eine Veränderung im feldabhängigen piezoelektrischen/ferroelektrischen Verhalten. Eine mechanische Spannung wirkt sowohl verändernd auf die ferroelektrische Polarisationshysterese als auch auf die piezoelektrische Schmetterlingshysterese [4; 7; 9]. In Abbildung 2.13 ist dies anhand von Lanthan-dotiertem PZT (PLZT) unter konstanter mechanischer Belastung für beide Hysteresetypen gezeigt [4]. Durch die mechanische Druckspannung wird Domänenschalten mehr und mehr unterdrückt, da die mechanische Spannung dem elektrischen Feld entgegenwirkt. Dies bewirkt eine Stauchung der Hysteresen, wobei die remanenten und maximalen Polarisations- und Dehnungswerte mit steigender Last abnehmen. Es wird außerdem keine klare Sättigung mehr erreicht. Der Effekt der mechanischen Last ist dabei in den Dehnungshysteresen stärker zu sehen. Dies ist der Fall, da Dehnungshysteresen hauptsächlich durch Nicht-180°-Domänenschalten beeinflusst werden, was wiederum durch mechanische Spannungen beeinflusst wird. Je nachdem wie die mechanische Spannung zum elektrischen Feld ausgerichtet ist, ändert sich auch die Form der Hysteresen. So zeigten Li et al. [1] dass sich eine starke Anisotropie in den Dehnungshysteresen ausbildet, wenn Feldrichtung und Richtung der mechanischen Belastung senkrecht zu einander stehen. Das bedeutet, dass in einer Feldrichtung mehr Dehnung erzeugt wird, als in entgegengesetzter Feldrichtung. In Abbildung 2.14 ist zu sehen, wie eine solche Belastung die Dehnungshysterese verzerrt.

Externe mechanische Spannungen können allerdings auch unterstützend auf das Verhalten von Ferroelektrika wirken. Es zeigte sich, dass mechanische Vorlasten, die parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet sind, die piezoelektrischen Eigenschaften verbessern können, wenn sie niedrig gehalten werden [49; 50]. Es wurde anhand von PZT gezeigt, dass mechanische Vorlasten zwischen 0 und -40 MPa zu einer Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften bei

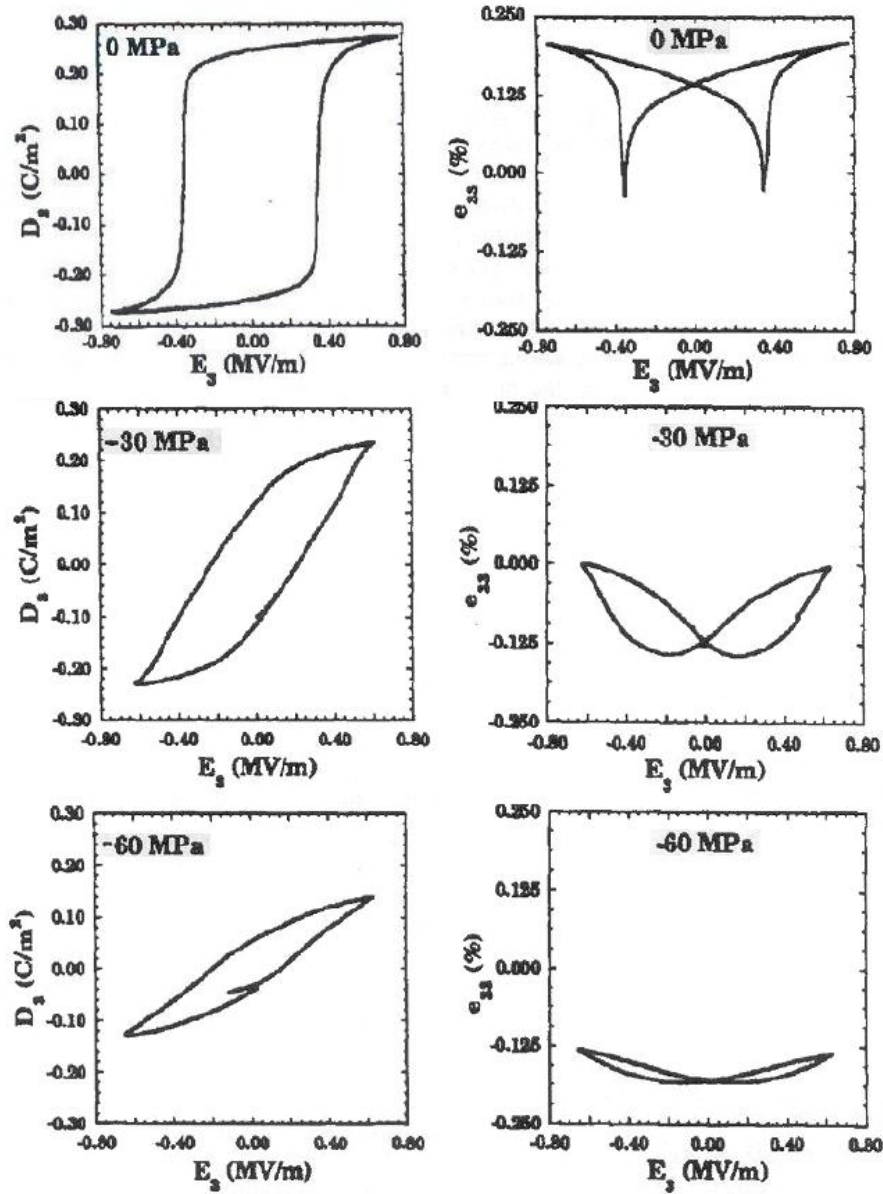


Abbildung 2.13: Hysteresen der dielektrischen Verschiebung und Dehnungshysteresen von PLZT gemessen unter einer konstanten Drucklast von 0, -30 und -60 MPa [4].

kombiniert mechanischer/elektrischer Belastung führen. Dies wurde vermehrt Nicht-180°-Schalten, sowie einem veränderten Domänenzustand unter Vorlast zugesprochen.

Granzow et al. [13; 14] zeigten, dass eine radiale mechanische Belastung senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes unter anderem zu einer höheren Polarisation und einer niedrigeren Koerzitivfeldstärke führt. Dies ermöglicht das Polen von Ferroelektrika bei niedrigeren Feldstärken. Dies ist in Abbildung 2.15 gezeigt. Dabei ist deutlich zu sehen, wie mechanische Spannung zu einer erhöhten Polarisation und einem erniedrigten Koerzitivfeld führt. Diskutiert wurde dieses Verhalten über die verschiedenen Domänenschaltvorgänge. Es wurde angenommen, dass durch die mechanische Spannung alle Domänen parallel zur Feldachse orientiert sind und dass in einer belasteten Probe der Anteil an Nicht-180°-Schalten stark abgenommen hat.

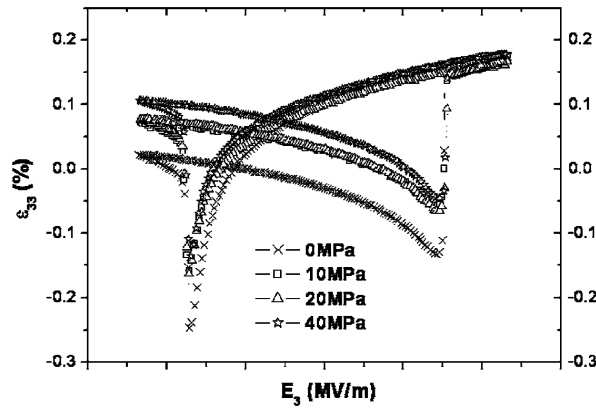


Abbildung 2.14: Piezoelektrische Dehnungshysteresen unter mechanischer Druckbelastung, die senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet ist [1].

Außerdem wurde die Veränderung im Koerzitivfeld dem Einfluss der mechanischen Spannung auf den intrinsischen Piezoeffekt zugeschrieben.

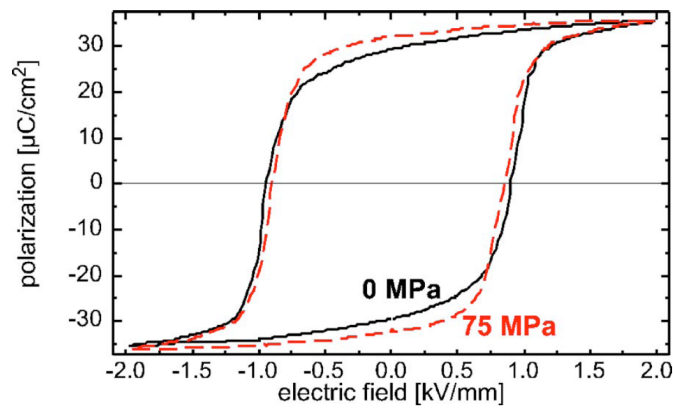


Abbildung 2.15: Polarisationshysteresen von PZT, gemessen unter radialer mechanischer Last von 75 MPa und ohne Radiallast [14].

Allerdings sind nicht nur äußere mechanische Belastungen in der Lage, das Verhalten von Ferroelektrika zu beeinflussen [16; 17]. So zeigten Kwak et al. [16], dass die durch strukturelle Fehlanpassung zwischen Substrat und ferroelektrischer Schicht induzierten internen Spannungen die Domänenstruktur beeinflussen können. Dabei wurde gefunden, dass die Änderungen in der Domänenstruktur zunehmen, wenn die Fehlanpassung groß ist. Nach Kwak et al. lassen diese mechanischen Spannungen eine Aufspaltung der Domänen energetisch günstiger werden.

## 2.4 Bismut-basierte Hochtemperaturpiezokeramiken

Da das in dieser Arbeit betrachtete Material ein Hochtemperaturpiezoelektrikum ist, sollen an dieser Stelle auch die bisher in der Literatur beschriebenen bismutbasierten HT-Piezoelektrika kurz vorgestellt werden.

Wie schon in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, gilt als ein Kriterium für die Erreichbarkeit guter piezoelektrischer Eigenschaften die Existenz einer morphotropen Phasengrenze (MPB) und die Perowskitstruktur. Daher wird ein Mischsystem benötigt, dessen Komponenten in ihrer Reinform unterschiedliche perowskitische Kristallstrukturen besitzen. Angestrebt wird eine tetragonal-rhomboedrische Umwandlung, die im Bereich der MPB stattfindet, was sich an das erfolgreiche Mischsystem  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  anlehnt [21]. Als tetragonales Endglied hat sich  $\text{PbTiO}_3$  als vielversprechend erwiesen.  $\text{PbTiO}_3$  besitzt eine tetragonal verzerrte Perowskitstruktur mit einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,06. Die Curie-Temperatur liegt für  $\text{PbTiO}_3$  bei  $490^\circ\text{C}$  [22].

Über das Konzept des Toleranzfaktors wurden von Eitel et. al [51] verschiedene Kandidaten neuer bismutbasierter Hochtemperaturpiezoelektrika ( $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ) benannt. Hauptziel dabei war das Erreichen piezoelektrischer Eigenschaften, die denen von PZT sehr nahe kommen, bei gleichzeitig höherer Curie-Temperatur. Er postulierte einen linearen Zusammenhang zwischen dem Toleranzfaktor des Bi-Endgliedes in  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  und der Curie-Temperatur der MPB-Zusammensetzung dieser Verbindung (siehe Abbildung 2.16 (a)). In Abbildung 2.16 (b) sind alle Toleranzfaktoren der bisher untersuchten bismuthaltigen Endglieder<sup>2</sup> und die jeweiligen Curie-Temperaturen im Bereich der MPB aufgetragen. Für den Fall, dass in einem gezeigten System keine MPB vorhanden ist, wurden die maximalen Curie-Temperaturen aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang kann in Abbildung 2.16 (b) nicht erkannt werden, doch zeigen die bismutbasierten Systeme tendenziell eine höhere Curie-Temperatur als die rein bleibasierten Systeme.

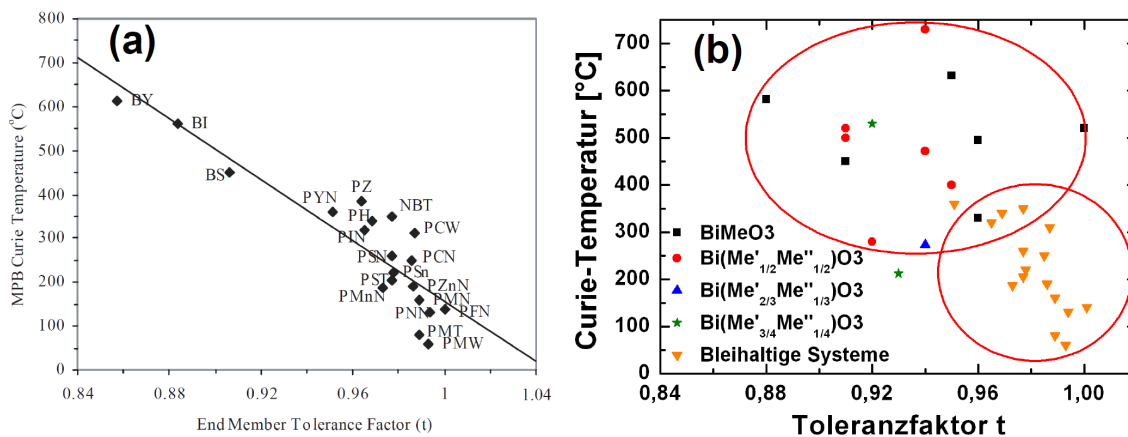


Abbildung 2.16: Toleranzfaktoren und zugehörige Curie-Temperaturen neuer bismuthaltiger Systeme und bleihaltiger Systeme. Gezeigt ist der nach Eitel et al[51] verlaufende lineare Trend der Curie-Temperatur (a) und der Vergleich der bereits untersuchten bismutbasierten HT-Piezoelektrika mit den bekannten bleihaltigen Systemen (b).

Im folgenden werden nun die bisher in der Literatur erwähnten neuen bismuthaltigen Piezoelektrika beschrieben. Bis auf wenige Ausnahmen wurden die in diesem Abschnitt präsentierten Werte alle bei Raumtemperatur bestimmt. Tabelle 2.1 fasst diese Systeme und deren Eigenschaften grob zusammen. Dabei sind die Zusammensetzungen, für die diese Werte

<sup>2</sup>in Zusammenarbeit mit Klaus Seifert

ermittelt wurden, im Text zu finden. Auf eine Beschreibung des Mischsystems  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ -

Tabelle 2.1: Überblick über bismutbasierte Hochtemperaturpiezoelektrika mit PZT als Vergleichsmaterial.

Material	MPB bei $x$	$T_c$ [°C ]	$d_{33}$ [pC/N ]	$E_c$ [kV/mm ]	$\epsilon_r$	Kopplungs- faktor k	mech. Qualitäts- faktor Q
<i>PZT</i> (donatordotiert) [3]	0,51	330	417	1	1800	0,73	75
<i>PMN-PZT</i> Einkris- tall [52–54]	?	216	1530	0,5	4850	0,93	-
$(1-x)\text{BiInO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [51; 55; 56]	-	582	-	-	<200	-	-
$(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [21; 57; 58]	0,3	632	$\sim 8$	20	$\sim$ 500	-	-
$(1-x)\text{BiGaO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [59]	-	495	-	-	150- 225	-	-
$(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [30; 60–62]	0,64	450	460	2	2000	0,56	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [63; 64]	-	730	-	-	-	-	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [63]	-	$\sim 520$	-	-	-	-	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [63]	-	$\sim 500$	-	-	-	-	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [65; 66]	0,37	420- 525	225	5	1046	-	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [67]	0,65	273	140	2,79	$\sim$ 1100	0,22	70
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [68]	0,49	400	260	3,8	<2500	-	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [69–71]	0,57	280	-	2,3	1387	-	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Mg}_{3/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [72; 73]	0,48- 0,62	205- 220	148	4,2	1400	-	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Zn}_{3/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [74]	-	530	-	-	-	-	-
$(1-x)$ $\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ [75]	-	290	78	5,9	-	-	-

$x\text{PbTiO}_3$  wird an dieser Stelle verzichtet, da dieses Materialsystem im folgenden Abschnitt ausführlich behandelt wird.

Aufgrund der empirischen Beziehung zwischen der Curie-Temperatur und dem Toleranzfaktor von Verbindungen mit morphotroper Phasengrenze postulierten Eitel et al. [51], dass das System  $(1-x)\text{BiInO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  (BI-PT) ein vielversprechender Kandidat für ein neues Hochtemperaturpiezoelektrikum sein könnte. Es konnte jedoch keine MPB ausgemacht werden [51; 55], wobei sich die Herstellung von phasenreinem  $(1-x)\text{BiInO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  als ausgesprochen schwierig erwies. Dies wird mit dem niedrigem Toleranzfaktor von  $\text{BiInO}_3$  ( $t = 0,884$ ) begründet. Für  $x = 0,2$  betrug die Curie-Temperatur  $582^\circ\text{C}$ , wobei die piezoelektrischen Eigenschaften von BI-PT nur sehr gering ausgeprägt sind [56]. Als Gründe dafür werden die hohen dielektrischen Verluste genannt.

Cheng et al. [59] versuchten die Herstellung des Mischsystems  $(1-x)\text{BiGaO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ . Dabei konnte jedoch ebenfalls keine MPB gefunden werden. Des weiteren lässt sich  $\text{BiGaO}_3$  nur zu 25% in  $\text{PbTiO}_3$  lösen. Eine weitere Erhöhung der  $\text{BiGaO}_3$ -Konzentration führt zur Bildung von Pyrochlorfremdphasen. Für 20%  $\text{BiGaO}_3$  ermittelten Cheng et al. eine Curie-Temperatur von ca.  $495^\circ\text{C}$ .

Eigenschaften, die denen von PZT sehr nahe kommen, besitzt das System  $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  (BS-PT). Es zeigt eine MPB bei  $x \approx 0,64$  und eine Curie-Temperatur von  $495^\circ\text{C}$  [30; 51; 60–62]. Die piezoelektrische Konstante liegt an der MPB mit  $d_{33} = 460\text{ pC/N}$  sogar oberhalb der von dotiertem PZT. Auch das Koerzitivfeld liegt mit  $2\text{ kV/mm}$  in der Größenordnung von akzeptordotiertem PZT. So wurden aufgrund der guten Eigenschaften viele Untersuchungen durchgeführt, um das Verhalten von BS-PT besser zu verstehen. Dazu gehören Untersuchungen an Einkristallen [76–79] und genaue Untersuchungen der Struktur (z.B. Oktaederverkippung und Domänenstruktur) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) [80; 81] oder unter Verwendung von Neutronenstreuung [61; 82]. Auch wurden Versuche unternommen, das Material zu modifizieren, sei es durch Dotierung oder durch Erstellung von Mischsystemen mit anderen Perowskiten. Um die Eigenschaften von BSPT anzupassen, wurden Dotierungen wie Lanthan, Mangan, Gallium, Niob und Zinn verwendet [83–89]. Im Bestreben, ein neues Hochtemperaturpiezoelektrikum mit Relaxoreigenschaften zu erhalten wurde eine Mischung aus  $\text{BiScO}_3$  und PMN-PT gewählt [90]. Auch wurden Herstellungsverfahren wie Sol-Gel-Synthese (für dünne Filme) und Hochdrucksynthese angewandt, um BSPT darzustellen [91; 92]. Trotz aller Bemühungen verhindert jedoch ein grundlegendes Problem den kommerziellen Einsatz von BSPT. Die Kosten für 1 g Scandiumoxid liegen zur Zeit bei  $\sim 63\text{ €}$ , wobei der Preis für 1 g Gold derzeit bei  $\sim 33\text{ €}$  liegt. Dies sind Preise, die das Material für den kommerziellen Einsatz ungeeignet machen. Ein Versuch, die Kosten zu reduzieren, wurde von Sterianou et al. [93] unternommen. Sie produzierten BSPT, wobei sie 50% der Scandiumatome durch Eisen ersetzten. Dies führte jedoch dazu, dass die Werte für  $d_{33}$  viel niedriger lagen als bei reinem BS-PT.

Auf der Suche nach einer Hochtemperaturpiezokeramik, die auch für die kommerzielle Anwendung interessant ist, schlugen Randall et al. [65] das System  $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  (BMT-PT) vor. Neben einer MPB bei  $x = 0,37$  zeigte sich bei dieser Bleititanatkonzentration eine piezoelektrische Konstante von  $d_{33} = 225\text{ pC/N}$ . Die Curie-Temperatur dieses Systems

wurde an der MPB bei  $\sim 450^\circ\text{C}$  gemessen. Problematisch ist jedoch noch das Koerzitivfeld von  $5\text{ kV/mm}$ , denn es liegt deutlich über dem von akzeptordotiertem PZT. Zur Herstellung dieses Systems ist es notwendig, das Material heißisostatisch zu pressen. Wird auf das von Randall et al. verwendete heißisostatische Pressen verzichtet, können sich leicht Fremdphasen (z.B. Pyrochlorphasen) bilden [94]. Phasenreines morphotropes BMT-PT wurde von Chen et al. [95] über die konventionelle Mischoxidroute hergestellt, indem sie zunächst  $\text{MgTiO}_3$  synthetisierten. Das  $\text{MgTiO}_3$  wurde danach zusammen mit den restlichen Oxiden zu BMT-PT kalziniert. Sie untersuchten BMT-PT bei  $25\text{--}175^\circ\text{C}$  und fanden, dass die Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung der erreichbaren Dehnung und Polarisierung führt und gleichzeitig das Koerzitivfeld herabsetzt. Sie erklärten dies über eine höhere Domänenwandmobilität. Die veränderte Mobilität ergibt sich, da die tetragonale Verzerrung mit der Temperatur - ausgehend von  $c/a = 1,034$  - zurück geht, was die inneren Spannungen reduziert und zusätzliches Domänenschalten ermöglicht.

Aufgrund der Annahme, dass es ähnliche Eigenschaften besitzen müsse wie BMT-PT, wurde von Suchomel und Davies das System  $(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  (BZT-PT) untersucht [63]. Beobachtet wurde bei diesem System eine maximale Curie-Temperatur von  $\sim 730^\circ\text{C}$  bei  $x = 0,6$ . Jedoch zeigte BZT-PT keine morphotrope Phasengrenze aufgrund begrenzter Löslichkeit des bismut-haltigen Endgliedes in  $\text{PbTiO}_3$ . Seine Struktur ist rein tetragonal, mit einem  $c/a$ -Verhältnis von 1.11 bei 60%  $\text{PbTiO}_3$ . Da es sich bei BZT-PT um ein  $d^0$ -Material handelt [64], besitzt es jedoch eine sehr geringe Leitfähigkeit. Im Rahmen der selben Arbeit untersuchten Suchomel und Davies [63] auch die Systeme  $(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  (BZZ-PT) und  $(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  (BZS-PT). Auch bei diesen Materialien wurde aufgrund begrenzter Löslichkeit keine MPB gefunden, und ihre maximalen Curie-Temperaturen liegen beide im Bereich von  $\sim 500^\circ\text{C}$  für 90%  $\text{PbTiO}_3$ . Auch diese Systeme besitzen hohe tetragonale Verzerrungen. BZZ-PT zeigt bei 70%  $\text{PbTiO}_3$  ein  $c/a$ -Verhältnis von 1,08, während BZS-PT ein  $c/a$ -Verhältnis von 1,06 erreicht.

Stein et al. [74] vermuteten, dass  $(1-x)\text{Bi}(\text{Zn}_{3/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  (BZW-PT) ein ähnliches Verhalten zeigt wie BZT-PT. Es stellte sich jedoch heraus, dass sich BZW nur zu 20 mol% in  $\text{PbTiO}_3$  lösen lässt, bevor Pyrochlorphasen auftreten. Für 20 mol% BZW in  $\text{PbTiO}_3$  wird eine Curie-Temperatur von  $530^\circ\text{C}$  angegeben. Eine weiter gehende Untersuchung der piezoelektrischen Eigenschaften erfolgte nicht.

Snel et al. und Stringer et al. untersuchten auch das System  $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{3/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  (BMW-PT) [72; 73]. Es zeigt ein  $d_{33}$  von  $148\text{ pm/V}$  und besitzt eine morphotrope Phasengrenze bei ca. 0,48 mol%  $\text{PbTiO}_3$ . Dabei verhält sich BMW-PT unterhalb von 0,7 mol%  $\text{PbTiO}_3$  wie ein Relaxormaterial. BMW-PT besitzt im Bereich der MPB eine Curie-Temperatur von nur  $220^\circ\text{C}$ . Bei diesem Material wurden jedoch hohe elektrische Verluste festgestellt. Auch ist das Koerzitivfeld mit  $4,2\text{ kV/mm}$  recht hoch.

Ein weiteres System mit zwei verschiedenen Ionen auf dem B-Platz des bismutbasierten Endgliedes ist  $(1-x)\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  (BNN-PT). Es wurde von Zhang et al. untersucht [67] und zeigt eine morphotrope Phasengrenze zwischen  $0,625 < x < 0,65$ , zusammen mit einer Curie-Temperatur von ca.  $273^\circ\text{C}$ . Bei  $x = 0,65$  liegt der piezoelektrische Koeffizient von BNN-PT bei  $d_{33}=140\text{ pC/N}$  und das Koerzitivfeld dieses Materials bei rund  $3\text{ kV/mm}$ . Das größte



Problem dieser Verbindung ist die hohe Leitfähigkeit, die das Polen des Materials erschwert. Sie wird auf „Elektronensprünge“ zwischen den Nickelionen zurückgeführt. Diese Sprünge sind möglich, da das Nickel seinen Oxidationszustand leicht wechseln kann ( $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ ). Über eine Dotierung des Systems mit Mangan oder Magnesium konnten diese Probleme vermindert aber nicht gänzlich beseitigt werden [67].

Ein System, bei dem das Niob-Atom des BNN-PT durch Titan ersetzt wurde, ist  $(1-x)Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O_3-xPbTiO_3$ . Es konnte für dieses System eine morphotrope Phasengrenze bei 49 mol%  $PbTiO_3$  gefunden werden. Dabei wurde die Curie-Temperatur an der MPB zu 400°C bestimmt [68]. Choi et. al [68] ermittelten den piezoelektrischen Koeffizienten der MPB-Zusammensetzung zu  $d_{33}=260\text{ pC/N}$  und das Koerzitivfeld zu 3,8 kV/mm. Dabei ist das Materialverhalten ähnlich zu dem von BMT-PT. Negativ ist allerdings, wie bei seinem Verwandten BNN-PT auch, die durch Nickel hervorgerufene hohe Leitfähigkeit. Choi et al. konnten diese jedoch über eine Dotierung mit 0,3 Gew%  $MnO_2$  etwas vermindern, was jedoch auch eine Verringerung von  $d_{33}$  auf 180 pC/N zur Folge hatte.

Shabbir et al. [69] untersuchten ein System mit Magnesium und Zirkonium auf dem B-Platz mit dem Ziel, eine zu BS-PT vergleichbare Hochtemperaturpiezokeramik zu erhalten.  $(1-x)Bi(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O_3-xPbTiO_3$  besitzt eine morphotrope Phasengrenze zwischen  $0,54 < x < 0,57$ . Das Koerzitivfeld für diese Zusammensetzung beträgt  $\sim 2,3\text{ kV/mm}$ , und die maximale dielektrische Konstante liegt bei  $\sim 1387$ . Es wurden auch schon erste Versuche unternommen diese Verbindung durch  $BiFeO_3$  zu modifizieren [70], der Fokus lag dabei allerdings hauptsächlich auf möglichen Änderungen in der Struktur des Materials. Diese Untersuchungen zeigten z.B., dass sich mit zunehmendem  $BiFeO_3$ -Gehalt das c/a-Verhältnis vergrößert ( $1,018 \rightarrow 1,045$ ). Die Erforschung von  $(1-x)Bi(Mg_{1/2}Zr_{1/2})O_3-xPbTiO_3$  ist noch nicht abgeschlossen und dauert zur Zeit noch an [69].

Systeme basierend auf der Zusammensetzung  $(1-x)Bi(Li,Me)O_3-xPbTiO_3$  ( $Me = Zr^{4+}, Ti^{4+}, Mn^{4+}, Sn^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$ ) wurden von Chen et al. [75] untersucht. Dabei zeigte sich, dass keines dieser Materialien eine morphotrope Phasengrenze besitzt, wobei eine rein tetragonale Struktur gefunden wurde. Dabei sind aufgrund geringer Löslichkeit die Systeme mit  $Me = Sn^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$  nicht phasenrein herstellbar. Die tetragonale Verzerrung der übrigen Systeme ist - bei  $x = 0,7$  - mit 1,06 ( $(1-x)Bi(Li_{1/3}Ti_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ ), 1,059 ( $(1-x)Bi(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ ) und 1,036 ( $(1-x)Bi(Li_{1/3}Zr_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ ) hoch im Vergleich zu PZT (PZT:  $c/a = 1,022$ [96]). Daher untersuchten sie nur  $(1-x)Bi(Li_{1/3}Zr_{2/3})O_3-xPbTiO_3$  (BLZ-PT) weiter, da sie vermuteten, dass die anderen Systeme aufgrund einer zu hohen Tetragonalität keine guten piezoelektrischen Eigenschaften zeigen können. In ihren Untersuchungen zu den piezoelektrischen Eigenschaften von BLZ-PT fanden sie für  $x = 0,7$  ein hohes Koerzitivfeld von 5,9 kV/mm und ein  $d_{33}$  von 78 pC/N. Die Curie-Temperatur betrug für  $x = 0,7$  nur 290°C. Über Lanthan-dotierung von 10 mol% des A-Platzes konnten sie das Koerzitivfeld auf 4,9 kV/mm reduzieren. Sie führten ebenfalls temperaturabhängige Dehnungsmessungen durch und fanden die gleichen temperaturinduzierten Eigenschaftsverbesserungen, wie sie auch bei BMT-PT gefunden wurden.

## 2.5 BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>

### 2.5.1 Eigenschaften

Das Endglied BiFeO<sub>3</sub> gehört zu der Familie der Multiferroika, es besitzt sowohl ferroelektrische als auch antiferromagnetische Eigenschaften [97]. In seiner Volumenform besitzt es eine rhomboedrisch verzerrte Perowskitstruktur (Raumgruppensymbol R3c) [98] mit Bismut auf dem A-Platz und Eisen auf dem B-Platz. Die ferroelektrischen Eigenschaften gehen dabei vom Bismut aus, während das Eisen für die antiferromagnetischen Eigenschaften verantwortlich ist [98]. BiFeO<sub>3</sub> besitzt eine sehr hohe Curie-Temperatur von  $T_c = 836^\circ\text{C}$  [99]. Jedoch zeigt BiFeO<sub>3</sub> auch eine hohe Leitfähigkeit, die es schwierig macht, ein ausreichend starkes elektrisches Feld aufzubauen, das dieses Material in einen gepolten Zustand versetzen kann [99]. Wang et al. [100] zeigten jedoch an dünnen BiFeO<sub>3</sub>-Filmen, dass Auslagern bei  $800^\circ\text{C}$  unter konstantem Sauerstofffluss die elektrische Leitfähigkeit stark reduzieren kann. Als Grund für die Leitfähigkeit wurden der Übergang des Eisens von Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> und die Konzentration an Sauerstoffleerstellen angegeben.

Das Mischsystem aus rhomboedrischem BiFeO<sub>3</sub> und tetragonalem PbTiO<sub>3</sub> ((1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (BFPT)) wurde zum ersten Mal von Venev et al. [58] vorgestellt und untersucht. Es besitzt eine morphotrope Phasengrenze, die von Fedulov et al. [21] für  $\sim 70$  mol% BiFeO<sub>3</sub> gefunden wurde. Auf der BiFeO<sub>3</sub>-reichen Seite besitzt BF-PT eine rhomboedrische (Raumgruppensymbol: R3c, mit Oktaederverdrehung) und auf der PbTiO<sub>3</sub>-Seite eine tetragonale (Raumgruppensymbol: P4mm) Struktur [101]. Fedulov et al. untersuchten das gesamte Phasendiagramm von BF-PT, das in Abbildung 2.17 dargestellt ist.  $T_N$  gibt die Néel-

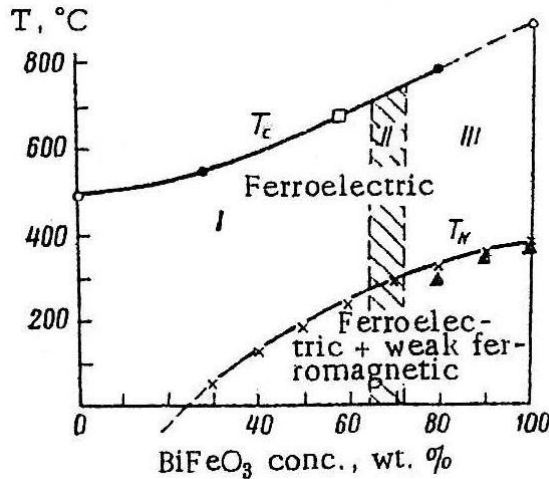


Abbildung 2.17: Phasendiagramm des Systems (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> [21]. (I) tetragonal; (II) tetragonal + rhomboedrisch; (III) rhomboedrisch

Temperatur an, bei der die ferromagnetischen Eigenschaften verschwinden. Im Bereich der MPB liegt sie bei  $\sim 300^\circ\text{C}$ . Somit gehört auch BF-PT bei Raumtemperatur zur Familie der Multiferroika mit ferroelektrischen und schwach ferromagnetischen Eigenschaften [21]. An der MPB liegt die Curie-Temperatur von BF-PT bei  $632^\circ\text{C}$  [21; 22].

Der Bereich der MPB in BF-PT erstreckt sich von 67,5 mol% bis 72,5 mol% Bismutferrit. Dabei nimmt im Verlauf der MPB der Anteil der tetragonalen Phase mit zunehmendem  $\text{BiFeO}_3$ -Gehalt kontinuierlich ab [21]. Erkennbar ist dies in den Intensitäten der Röntgenbeugungsreflexe: Mit Erhöhung des  $\text{BiFeO}_3$ -Gehalts nehmen die Intensitäten der zur tetragonalen Phase gehörenden Reflexe (101 und 110) ab. Gleichzeitig nimmt die Intensität derer zu, die zur rhomboedrischen Phase gehören (110). Abbildung 2.18 zeigt schematisch, wie sich die Reflexintensitäten mit zunehmendem  $\text{BiFeO}_3$ -Gehalt verändern. Markant sind besonders der starke 110-Reflex der rhomboedrischen Modifikation, sowie der 101- und 110-Reflex der tetragonalen Phase. An der MPB besitzt  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  eine hohe tetragonale Verzerrung von  $\sim 1,18$ .

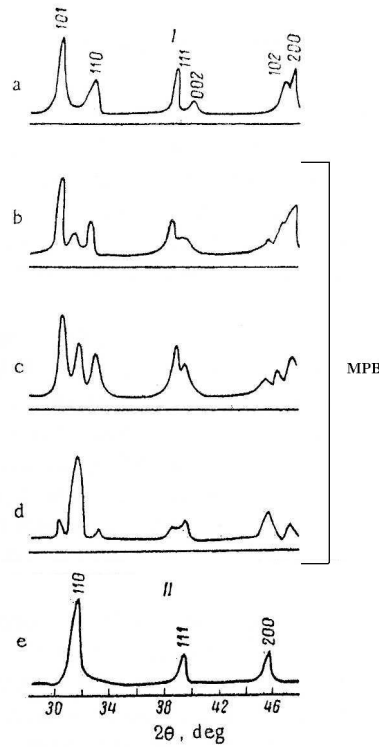


Abbildung 2.18: Darstellung der Diffraktogramme bei verschiedenen MPB-Konzentrationen [21]; (a) tetragonale Phase bei 65 mol%  $\text{BiFeO}_3$ , (b) MPB mit 67,5 mol%  $\text{BiFeO}_3$ , (c) MPB mit 70 mol%  $\text{BiFeO}_3$ , (d) 72,5 mol%  $\text{BiFeO}_3$ , (e) rhomboedrische Phase bei 75 mol%  $\text{BiFeO}_3$

Trotz dieser extremen Verzerrung und der dadurch hervorgerufenen mechanischen Spannungen ist es möglich, intakte Proben dieses Materialsystems zu erhalten [22]. Das  $c/a$ -Verhältnis nimmt dabei, ausgehend von reinem  $\text{PbTiO}_3$ , mit steigendem Gehalt an  $\text{BiFeO}_3$  und steigender Curie-Temperatur zu [22; 102–104]. In Abbildung 2.19 (A) sind die Gitterparameter  $c$  und  $a$  über der Zusammensetzung gezeigt [102]. Wird  $\text{BiFeO}_3$  zum  $\text{PbTiO}_3$  hinzugefügt, steigt die Tetragonalität, also der Unterschied zwischen Gitterparameter  $c$  und  $a$ , an. Innerhalb der morphotropen Phasengrenze ist die Änderung des  $c/a$ -Verhältnisses nur noch gering. Chen et al. [105] stellten an Proben mit 60 mol%  $\text{BiFeO}_3$  fest, dass die starke tetragonale Verzerrung in BF-PT mit zunehmender Temperatur wieder abnimmt. Es findet eine Volumenkontraktion statt, d. h. das Material besitzt einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dies setzt sich gleichmäßig bis zur Curie-Temperatur fort. Oberhalb von  $T_c$  ist  $c/a = 1$ , da hier eine

kubische Perowskitstruktur vorliegt. Abbildung 2.19 (B) zeigt, wie sich Gitterparameter und Volumen der Elementarzelle mit der Temperatur verändern. Elektrische Charakterisierungen

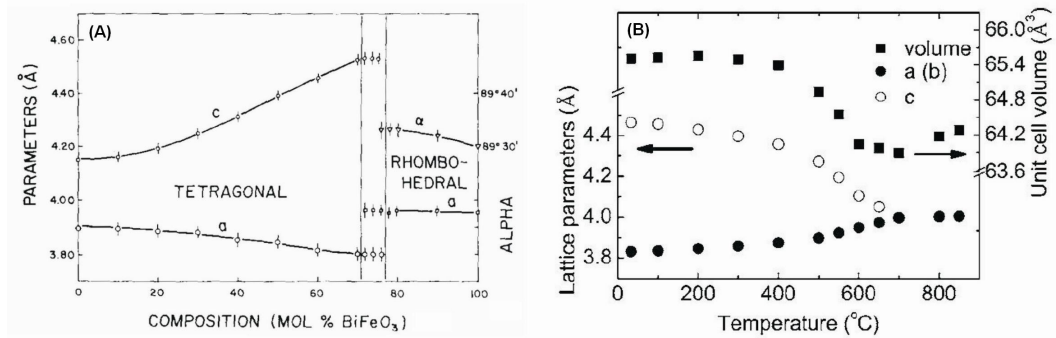


Abbildung 2.19: A: Änderung der Gitterparameter als Funktion des BiFeO<sub>3</sub>-Gehalts [102]; B: Änderung der Gitterparameter mit steigender Temperatur (für 60 mol% BiFeO<sub>3</sub>) [105]

an undotiertem BF-PT mit Zusammensetzungen im Bereich der morphotropen Phasengrenze und im rhomboedrischen bzw. tetragonalen Phasengebiet wurden von Comyn et al. [106] durchgeführt. Es wurden sowohl die Dehnung als auch die Polarisation als Funktion des elektrischen Feldes gemessen. Hauptproblem bei diesen Messungen sind zum einen die hohe Koerzitivfeldstärke von  $E_c \geq 15 \text{ kV/mm}$  und die hohe elektrische Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken [106]. Die Ergebnisse der Messungen für 70 mol% und 80 mol% BiFeO<sub>3</sub> sind in Abbildung 2.20 dargestellt. Die Hysteresen der anderen Kompositionen sind nicht gezeigt, da sie sehr den Hysteresen von 70 mol% BiFeO<sub>3</sub> ähneln. Die Komposition bei  $x = 0,3$  liegt im Bereich

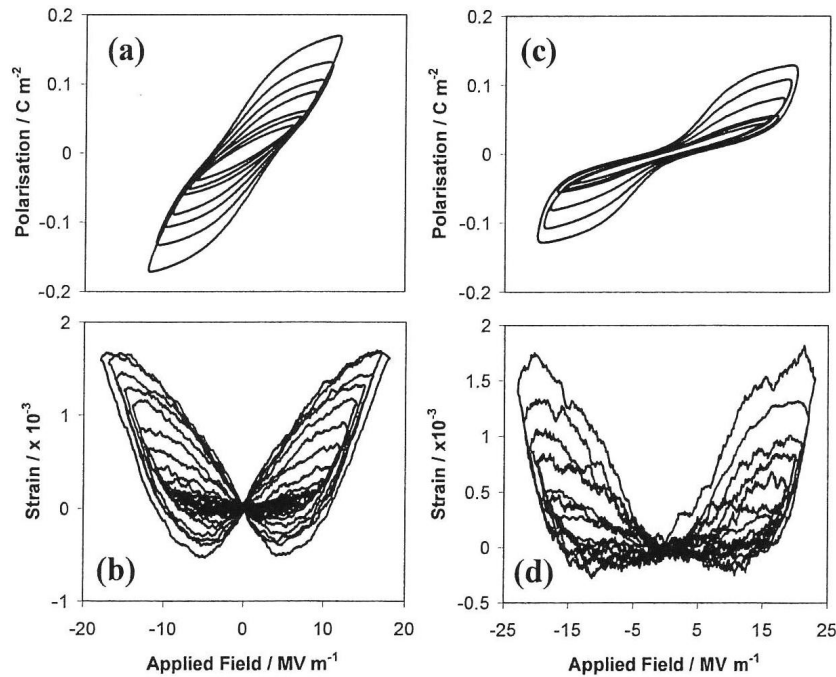


Abbildung 2.20: Polarisation und Dehnung als Funktion des elektrischen Feldes für (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> mit  $x = 0,3$  (a und b) und  $x = 0,2$  (c und d) [106]

der morphotropen Phasengrenze, während bei  $x = 0, 2$  eine rhomboedrische Struktur vorliegt. Comyn et al. zeigten mit Ihren elektrischen Messungen, dass dieses Material piezoelektrisch ist. Als Maß für die Stärke des piezoelektrischen Effektes wird der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33}$  herangezogen. Die höchsten Werte von  $d_{33}$  wurden für  $x = 0,3$  mit  $160 \text{ pm/V}$  erzielt. Comyn et al. bestimmten  $d_{33}$  aus der Steigung am Punkt  $E = 0$  der Dehnungshysterese. Diese  $d_{33}$ -Werte und die zugehörigen piezoelektrischen Dehnungshysteresen wurden jedoch erst erreicht, wenn die beim Messen der Dehnungshysteresen angelegte maximale elektrische Feldstärke zwischen  $17 \text{ kV/mm}$  und  $20 \text{ kV/mm}$  lag. Bei niedrigeren maximalen Feldstärken zeigte sich nur Elektrostriktion, eine quadratische Abhängigkeit der Dehnung vom elektrischen Feld. Ihr Effekt ist im Vergleich zur Piezoelektrizität gering und tritt bei allen isolierenden Materialien auf. Eine Sättigungspolarisation wurde selbst bei hohen elektrischen Feldstärken nicht erreicht. Die Polarisationshysterese ist um den Nullpunkt eingeschnürt. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten für Proben bei  $x = 0, 2$ , bei denen auch der piezoelektrische Effekt nur sehr gering ist. Bei dieser Zusammensetzung bedarf es extrem hoher Feldstärken ( $E \geq 20 \text{ kV/mm}$ ), um piezoelektrisches Verhalten zu induzieren.

Diese Untersuchungen konnten nicht zeigen, welche Dehnungen durch Nicht- $180^\circ$ -Domänenschalten erreicht werden können. Die Existenz von ferroelastischem Domänenschalten wurde von Woodward et al. [101] vorgeschlagen. Woodward verwendete gesinterte Proben der Zusammensetzung  $x = 0,3$ , von denen er einen Teil wieder zerkleinerte. Er unterschied zwischen unzerstoßenen, zerstoßenen Proben und zerstoßenen Proben, die ergänzend kurz über  $T_c$  getempert und im Ofen abgekühlt wurden. Eine weitere Unterscheidung fand zwischen der Oberfläche und dem Volumen der unzerstoßenen Proben statt. Es zeigte sich, dass die Oberfläche und das Volumen der unzerstoßenen Proben nur rhomboedrische Struktur besitzen. Die zerstoßenen Proben zeigten dagegen tetragonale Reflexe, die durch das Tempern wieder verschwinden. Die von Woodward gemessenen Diffraktogramme sind in Abbildung 2.21 dargestellt. Woodward schloss daraus, dass das Zerstoßen der Proben eine spannungsinduzierte Umwandlung von der rhomboedrischen in die tetragonale Kristallstruktur induziert. Weiter folgerte er, dass die rhomboedrische Phase die Gleichgewichtsphase darstellt, da die Reflexe der tetragonalen Phase nach dem Tempern verschwinden. Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zeigten, dass an der MPB innerhalb eines Kornes sowohl rhomboedrische Domänen als auch tetragonale Domänen vorliegen. Er schloss daraus, dass seine Methode der Probenpräparation Spannungen in der Probe erzeugt, die die tetragonale Phase stabilisieren.

Untersuchungen zum ferroelastischen Verhalten von  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  wurden von Kouna et al. [107] durchgeführt. Es wurden Spannungs-Dehnungskurven und R-Kurven aufgenommen. Aus den Spannungs-Dehnungskurven wurden die Koerzitivspannung und der E-Modul bestimmt. Der E-Modul ergibt sich dabei aus der Steigung des linear elastischen Bereichs. Die Koerzitivspannung wurde bestimmt für die Spannung, bei der eine inelastische Dehnung von  $0,02 \%$  erreicht ist. Die untersuchten Zusammensetzungen waren  $x=0,35$ ,  $0,3$  und  $0,2$ . Die Spannungs-Dehnungskurven sind in Abbildung 2.22 (A) dargestellt. Es zeigte sich, dass BF-PT mit einer Zusammensetzung von  $80 \text{ mol\% BiFeO}_3$  ( $x=0,2$ ) rein linearelastisches Verhalten aufweist. Der E-Modul dieser Zusammensetzung liegt bei  $108 \text{ GPa}$ . Bei einem Anteil von  $70 \text{ mol\% BiFeO}_3$  ( $x=0,3$ ) kommt es zur Abweichung vom linear elastischen Verhalten. Der Verlauf der

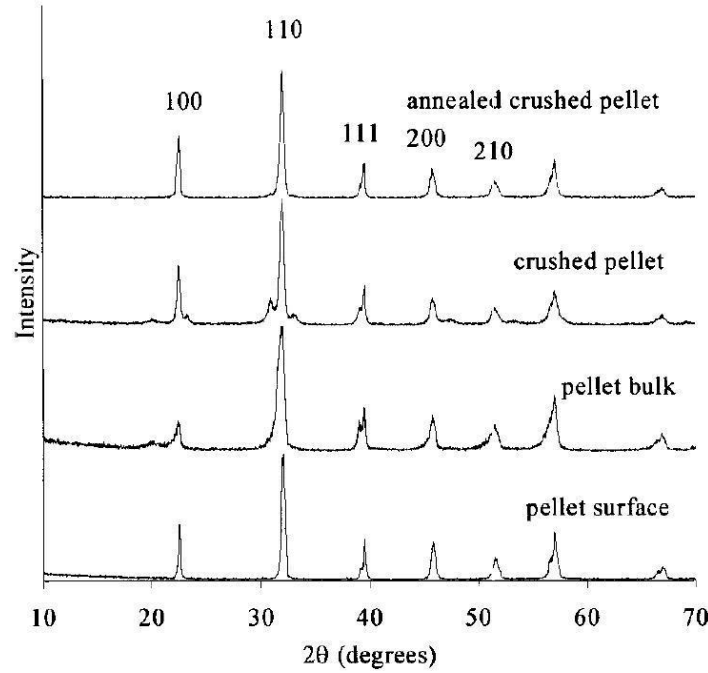


Abbildung 2.21: XRD-Messung der zerstoßenen und unzerstoßenen BF-PT-Proben der Zusammensetzung 70 mol% BiFeO<sub>3</sub> [101]

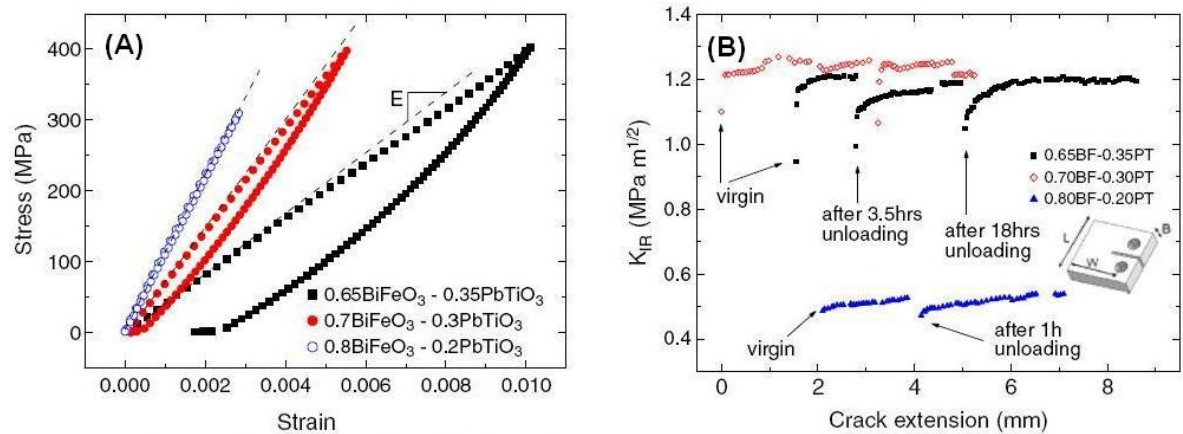


Abbildung 2.22: A: Spannungs-Dehnungskurven für (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> mit x=0,2, 0,3 und 0,35; B: R-Kurvenverhalten für (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> mit x=0,2, 0,3 und 0,35 [107]

Spannungs-Dehnungskurven wird ferroelastischem Domänenschalten zugesprochen. Es zeigt sich hysteretisches Verhalten, bei dem jedoch die erreichte Dehnung während der Entlastung wieder verschwindet. Der E-Modul geht für x=0,3 auf 73 GPa zurück, und die Koerzitivspannung konnte zu 257 MPa bestimmt werden. Das hysteretische Verhalten tritt für 65 mol% BiFeO<sub>3</sub> (x=0,35) stärker auf, mit dem Unterschied, dass hier eine remanente Dehnung nach der Entlastung zurückbleibt. Der E-Modul nimmt weiter ab ( $E = 43$  GPa), und auch die Koerzitivspannung ist mit 185 MPa kleiner als bei der Zusammensetzung x=0,3. Für Zusam-

mensetzungen, die in den Spannungs-Dehnungskurven kein rein linear elastisches Verhalten zeigten, konnte in Messungen an CT-Proben R-Kurvenverhalten festgestellt werden. Es wurde unterschieden zwischen unbehandelten Proben und Proben, die schon einmal belastet wurden. Dabei beträgt die Pause zwischen zwei R-Kurvenmessungen 1, 3,5 und 18 Stunden. Wie in Abbildung 2.22 (B) gezeigt, findet Verstärkung statt. Wird die Belastung entfernt, so zeigt sich, dass das erreichte R-Kurvenverhalten nahezu vollständig reversibel ist. Der Riss muss erst wieder eine gewisse Strecke zurücklegen, um entsprechende Verstärkung zu erreichen. Die Zusammensetzung mit 80 mol%  $\text{BiFeO}_3$  ( $x=0,2$ ) erreichte keine hohen Werte für den Risswiderstand. Das R-Kurvenverhalten wird ebenfalls Nicht-180°-Schalten zugesprochen, das in einer Prozesszone vor der Risspitze stattfindet. Durch das Schalten entstehen Druckspannungen, die die Risspitze von der äußeren Belastung abschirmen und so die Verstärkung bewirken. Die Reversibilität des R-Kurvenverhaltens und der Rückgang in der remanenten Dehnung werden dabei über das Zurückschalten der ferroelastisch geschalteten Domänen erklärt. Als treibende Kraft für das Zurückschalten der Domänen identifizierten Kounga et al. die starke tetragonale Verzerrung und die daraus resultierenden inneren Spannungen [107].

### 2.5.2 Dotierungen

Um die Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit oder Koerzitivfeldstärke von  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  zu modifizieren, wurde BF-PT auf verschiedene Weise dotiert. Eine Dotierung, die auch in Teilen dieser Arbeit betrachtet wird, ist die Verwendung von  $\text{La}^{3+}$ . Dabei wird Bismut durch Lanthan gemäß der Formel  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$  ersetzt. Diese Substitution wurde unter anderem von Cheng et al. [108] verwendet. Sie ersetzten zwischen 10 und 30 % der Bismutatome durch Lanthan. Außerdem wählten sie eine Zusammensetzung im tetragonalen Phasenbereich mit  $x = 0,55$ . Es zeigte sich, dass durch die Lanthan-Dotierung die Tetragonalität und die Curie-Temperatur zurückgehen. Bei 10 % Lanthan betrug die Curie-Temperatur 450°C, bei 20 % Lanthan 331°C und bei 30 % Lanthan nur noch 189°C. Die Zugabe von Lanthan bewirkt auch einen Rückgang der Koerzitivfeldstärke, wodurch sich das Material leichter in einen gepolten Zustand versetzen lässt. Die remanente Polarisierung und die Dielektrizitätskonstante (DK) nehmen durch Zugabe von Lanthan ebenfalls zu. Für eine Dotierkonzentration von 30 at% Lanthan können Raum-DK-Werte<sup>3</sup> von 1050 erreicht werden. Die DK von undotiertem BF-PT liegt dagegen bei  $\approx 300$ . Die remanente Polarisierung beträgt für diese Lanthankonzentration  $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , bei einer Koerzitivfeldstärke von 3,1 kV/mm. Sie nahmen an, dass das Lanthan die antiferromagnetische Spinstruktur zerstört und so die Eigenschaftsänderung hervorruft. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte bisher jedoch nicht bestätigt werden. Der Rückgang der Tetragonalität und der Koerzitivfeldstärke ist in Abbildung 2.23 dargestellt. Der Rückgang der tetragonalen Verzerrung kann gut am (001)- und (100)-Reflex gesehen werden. Die Aufspaltung des (100)-Reflexes nimmt mit zunehmendem Lanthangehalt ab, da der Unterschied zwischen den Gitterparametern  $a$  und  $c$  zurückgeht.

Um speziell die Leitfähigkeit herabzusetzen, wurden von Cheng et al. [109; 110] Proben mit Gallium dotiert, das den Platz des Eisens besetzt. Verwendet wurde diese Dotierung unter

---

<sup>3</sup>Frequenz  $f = 1 \text{ kHz}$

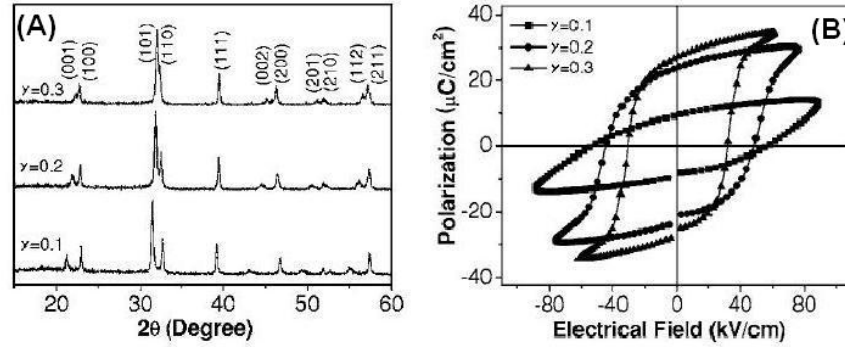


Abbildung 2.23: Auswirkungen des Lanthans auf die Struktur (A) und die ferroelektrische Hysterese (B) von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  mit  $x = 0,55$  und  $y = 0,1; 0,2; 0,3$  [108]

anderem für Zusammensetzungen im Bereich der morphotropen Phasengrenze. Es zeigte sich, dass Gallium die tetragonale Phase stabilisiert (siehe Abbildung 2.24 (A)). So ist zu sehen, wie mit zunehmendem Galliumgehalt die tetragonalen Reflexe in ihrer Intensität zunehmen. Ein weiterer Effekt ist die Erhöhung des elektrischen Widerstandes von Größenordnungen von  $\approx 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  auf  $\leq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ . Es wird angenommen, dass Gallium den Übergang zwischen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  unterdrückt und als weiteren Effekt die Konzentration an Sauerstoffleerstellen reduziert. Dies liegt daran, dass Gallium im Gegensatz zum Eisen nur als  $\text{Ga}^{3+}$  vorliegen kann. Die Curie-Temperatur und das  $c/a$ -Verhältnis werden durch die Zugabe von Gallium

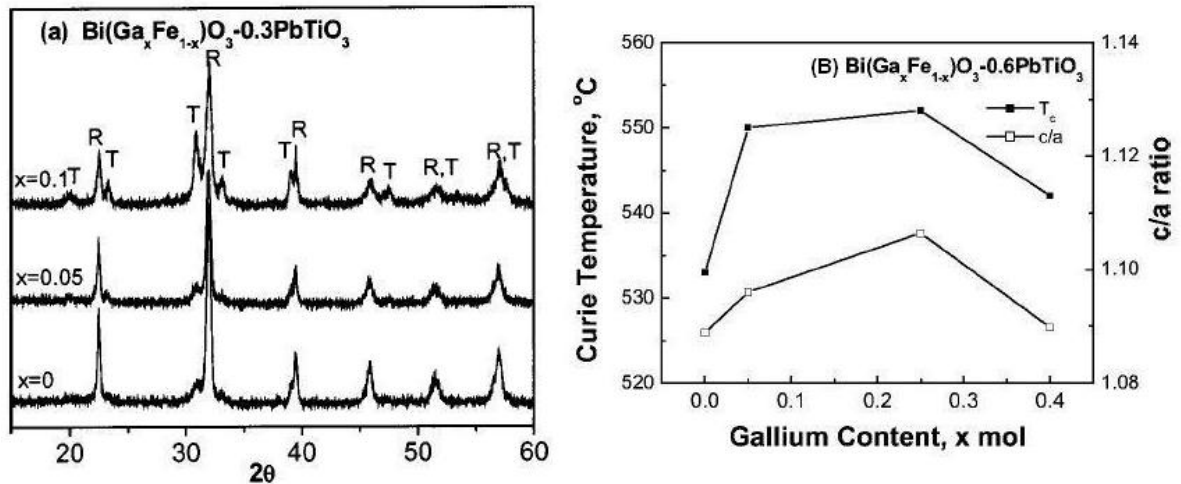


Abbildung 2.24: Stabilisierung der tetragonalen Phase mittels Galliumdotierung (A); Veränderung der Curie-Temperatur und des  $c/a$ -Verhältnisses mittels Galliumdotierung (B) [109]

ebenfalls beeinflusst, was in Abbildung 2.24 (B) gezeigt ist. Beide Größen steigen zunächst an und erreichen ein Maximum bei 25 at% Gallium. Bei einer weiteren Erhöhung des Galliumgehaltes gehen sowohl die Curie-Temperatur als auch das  $c/a$ -Verhältnis wieder zurück. Cheng et al. [109] zeigten an frischen Bruchflächen der mit Gallium dotierten Proben, dass der Bruch vornehmlich transgranular verläuft, was auf hohe innere Spannungen hindeutet. Sie schafften es, galliumdotierte Proben in einen gepolten Zustand zu versetzen, indem sie Proben nur zum Teil mit Elektroden versahen [110]. Für Polungsfelder von  $25 \text{ kV}/\text{mm}$  wurden so gesättigte



Polarisations- und Dehnungshysteresen erreicht (siehe Abbildung 2.25). Die Koerzitivfeldstärke wurde zu 13 kV/mm bestimmt, während eine remanente Polarisation von  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und eine Dehnung von 0,2 % erreicht wurden. Der piezoelektrische Koeffizient nahm für Polungsfelder von 25 kV/mm einen Wert von 52 pC/N an. Cheng et al. vermuteten, dass durch die nur unvollständig vorhandene Elektrode beim Polen zusätzliche interne Spannungen induziert werden. Diese entstehen zwischen dem elektrodierten und unelektrodierten Bereich und sollen die magnetische Symmetrie zerstören. Dieses „Aufbrechen“ der magnetischen Symmetrie soll eine Umwandlung in die rhomboedrische Kristallstruktur induzieren, was dann zusätzliche Polarisation ermöglichen soll. Ob diese Argumentation die Situation im Material richtig beschreibt bleibt fraglich. Als Konsequenz aus den erhaltenen Daten wurden von Cheng et

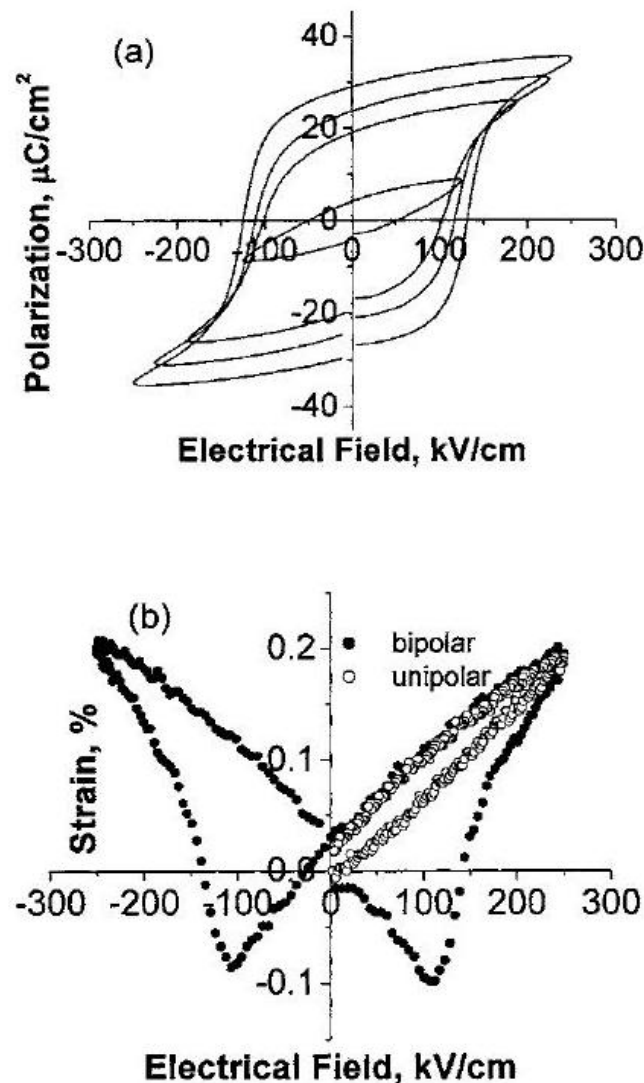


Abbildung 2.25: Polarisation unter verschiedenen maximalen Feldstärken und Dehnung als Funktion des elektrischen Feldes für  $0,4\text{Bi}(\text{Ga}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_3-0,6\text{PbTiO}_3$  [110].

al. [24; 111; 112] Untersuchungen von Gallium und Lanthan Co-Dotierungen unternommen ( $((1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Ga}_z\text{Fe}_{1-z})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3)$ ). Dabei wurde BF-PT mit 5 at% Gallium dotiert, was den elektrischen Widerstand erhöhen sollte. Außerdem dotierten sie das Material mit 0

- 20 at% Lanthan, um die Koerzitivfeldstärke zu senken. Dabei wurde festgestellt, dass eine Lanthan-Substitution die Position der morphotropen Phasengrenze verschiebt. Die Verschiebung der MPB ist in Abbildung 2.26 dargestellt. Lanthan stabilisiert dabei die rhomboedrische

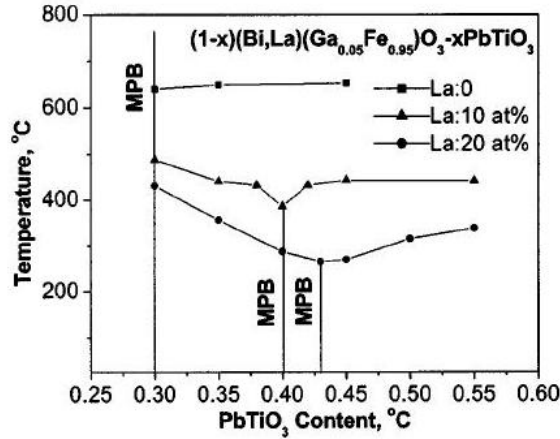


Abbildung 2.26: Verschiebung der morphotropen Phasengrenze mit steigendem Lanthangehalt [24]

Phase, und die MPB verschiebt sich zu höheren Konzentrationen an PbTiO<sub>3</sub>. Wird die Konzentration an PbTiO<sub>3</sub> erhöht, sinkt, wie schon erwähnt, auch das  $c/a$ -Verhältnis. Weiter wurde festgestellt, dass Lanthan den elektrischen Widerstand erhöht [24]. Erklärt wurde der erhöhte elektrische Widerstand ebenfalls über die Sauerstoffleerstellen und dem durch Lanthan unterdrückten  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Übergang. Elektrische Messungen an mit Lanthan und Gallium dotiertem BF-PT wurden unter anderem von Wang et al. [113] durchgeführt und ergaben eine Koerzitivfeldstärke von  $E_c = 3\text{--}6\text{ kV/mm}$  und eine remanente Polarisation von  $P_r \sim 20\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ . Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen zeigten, dass mit zunehmendem Lanthangehalt die Korngröße zunimmt. Weiter findet der Bruch vorwiegend intergranular statt [112]. Bei undotiertem BF-PT führen dagegen hohe innere Spannungen zu transgranularem Bruch.

Im dem Bestreben, die Eigenschaften von BF-PT zu verbessern, wurden noch weitere mögliche Dotierungen untersucht. Eine war die Dotierung mit Barium. Dabei sollte das Barium das Blei im PbTiO<sub>3</sub> ersetzen. Es wurden 10 at% Blei durch Barium ersetzt [114; 115]. Der Effekt des Bariums war eine Verringerung der Curie-Temperatur und eine Erhöhung des elektrischen Widerstands. Der Unterschied in  $T_c$  ist im Gegensatz zur Lanthandotierung vergleichsweise gering und beträgt 40°C. Auch die Koerzitivfeldstärke ist durch Bariumsubstitution leicht abgesenkt, während der Wert der Dielektrizitätskonstanten von  $\sim 750$  auf  $\sim 1200$  ansteigt.

Zhu et al. [116] versuchten, Teile des  $\text{Fe}^{3+}$  im BiFeO<sub>3</sub> durch Titan zu ersetzen. Sie verzichteten dabei gezielt auf Dotierungen wie Lanthan, da dies die Curie-Temperatur herabsetzt. Sie konnten zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Titansubstitution sinkt. Sie begründeten dies ebenfalls mit der Abnahme der Sauerstoffleerstellenkonzentration. Diese nimmt ab, da das  $\text{Ti}^{4+}$  die negative Ladung kompensiert, die durch  $\text{Fe}^{2+}$  hervorgerufen wird. Die Koerzitivfeldstärke steigt jedoch mit dieser Form der Akzeptordotierung an. Die hohe Curie-Temperatur bleibt dabei erhalten.

Im Rahmen seiner Dissertation konnte T. Schlegel die Leitfähigkeit von BF-PT um eine

Größenordnung verringern, indem er Eisen durch Mangan ersetzte [117]. Ähnliche Ergebnisse erzielte er für Proben, in denen Eisen durch Niob ersetzt wurde.

Comyn et al. [118] versuchten das  $Ti^{4+}$  in BF-PT durch Antimon zu ersetzen, um die Anzahl von möglichen  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ -Übergängen zu reduzieren. Sie fanden, dass die Leitfähigkeit bis zu einer Dotierkonzentration von 0,2 % Sb ansteigt, wogegen der piezoelektrische Koeffizient zunächst zurück geht. Wird die Dotierkonzentration erhöht, nimmt der Widerstand wieder ab, und der piezoelektrische Koeffizient zu. Dabei sind die Mechanismen, die diesen Effekt auslösen, noch nicht verstanden. Es wird jedoch ein Übergang von n- zu p-Leitung vermutet.

Vereinzelte wurden noch eine Reihe weiterer Dotierelemente eingesetzt, um die Eigenschaften von BF-PT anzupassen. So wurden zum Beispiel Samarium, Tantal und Praseodym [119–121] als Dotierelement untersucht. Da diese Dotierungen nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften von BF-PT zeigten, werden diese hier nicht weiter behandelt.

### 2.5.3 Herstellungsverfahren

Neben verschiedenen Dotierungen von  $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$  wurden auch unterschiedliche Herstellungsmethoden untersucht, die hier kurz angesprochen werden sollen. Mit Variation der Herstellungsmethode wird versucht, möglichst phasenreine und dichte BF-PT-Proben mit möglichst guten elektrischen Eigenschaften zu erhalten. Dabei wird ebenfalls untersucht, zu welchen Strukturen die jeweilige Herstellungsmethodik führt. Eines der meist verwendeten Herstellungsverfahren ist das Mischoxidverfahren, was unkompliziert und kostengünstig in der Durchführung ist [122]. Mit dieser Herstellungsmethode ist es möglich, dichte und phasenreine Volumenproben von  $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$  zu erhalten [57]. Dabei werden die oxidischen Ausgangspulver zunächst in Ethanol gemischt und gemahlen. Nach dem Trocknen werden die gemischten Ausgangspulver in einer Festkörperreaktion bei Temperaturen zwischen 500 und 1100 °C kalziniert [122]. Die für eine vollständige Festkörperreaktion nötige Temperatur hängt dabei davon ab, wie fein gemahlen die Pulver sind und welche Mahlmethode verwendet wurde [123]. Für die Kalzination von feinen Pulvern, z.B. Nanopulvern, die im Hochenergie-Mahlverfahren zerkleinert wurden, bedarf es einer niedrigeren Temperatur als bei groben Pulvern. Der Grund dafür liegt in einer mechanisch-chemischen Aktivierung des Pulvers [123]. Ein mögliches Herabsetzen der Kalziniertemperatur wird wichtig, wenn das Verdampfen von Ausgangsverbindungen wie  $PbO$  bei hohen Temperaturen ein Problem darstellt. Dies hat starke Auswirkungen auf die Stöchiometrie.

Die kalzinierten Pulver werden dann nochmals in Ethanol gemahlen und getrocknet, bevor sie gesintert werden. Werden die Proben unter konstantem Sauerstofffluss gesintert, lässt sich die Leitfähigkeit des Materials herabsetzen. Dies stellten Zhu et al. [124] fest und begründeten dies über die abnehmende Konzentration an Sauerstoffleerstellen. Ihre Annahme beruht darauf, dass durch verdampfendes  $PbO$  und/oder  $Bi_2O_3$  Sauerstoffleerstellen entstehen. Deren Anzahl kann reduziert werden, indem durch einen erhöhten Sauerstoffpartialdruck während des Sintervorgangs die Menge an verdampfendem  $PbO$  und/oder  $Bi_2O_3$  reduziert wird.

Eine weitere mögliche Prozessführung ist der Sol-Gel-Prozess, welcher beispielsweise bei der Herstellung von dünnen Schichten von Vorteil ist. Hier werden Ausgangsstoffe verwendet, die

kolloidal in einer Lösung vorliegen [122]. Über Hydrolysereaktionen werden diese Ausgangsstoffe miteinander vernetzt und bilden ein Gel aus Makromolekülen. Durch Trocknen dieses Gels entsteht zunächst ein hartes poröses Aggregat (Xerogel), das bei vollständiger Trocknung zu einem losen Skelett, dem Aerogel, wird. Dies kann zerkleinert und dann kalziniert werden. Für BF-PT kommen unter anderem die folgenden Ausgangsstoffe in Frage [125; 126], die z.B. in 2-Methoxyethanol gelöst werden:

- Bismut- und Eisennitrat  $\Rightarrow$  Quelle für:  $Bi^{3+}$  und  $Fe^{3+}$
- Titanatetrabutoxid  $\Rightarrow$  Quelle für:  $Ti^{4+}$
- Bleiacetat  $\Rightarrow$  Quelle für:  $Pb^{2+}$

Für eine Dotierung mit Lanthan kann entsprechend Lanthanacetat zugesetzt werden. Rotationsbeschichten von Substraten wie Si/PT/PZT oder Pt/TiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si mit dieser Lösung ergibt sehr dünne und dichte Schichten mit einer Dicke zwischen 0,5 und 0,9  $\mu m$  und Korngrößen im Bereich von 150 nm [125; 126]. Die so hergestellten Filme zeigten 8x höhere Durchbruchfeldstärken als Volumenproben. Dünne Schichten von BF-PT können auch unter Verwendung von metallorganischen Ausgangsstoffen erhalten werden [127]. Die Herstellung ähnelt dabei stark dem eben beschriebenen Verfahren.

Eine besondere Methode, BF-PT-Pulver herzustellen und dabei den Schritt der Kalzinierung zu umgehen, wurde von Sheng et al. untersucht [128]. Dabei wird über einen Sol-Gel-Prozess ein Xerogel aus den Ausgangsstoffen Eisen-, Bismut- und Bleinitrat sowie Tetrabutyltitanat und Zitronensäure hergestellt. Wird dieses Gel entzündet, brennt es zu einem feinen Pulver herunter. Dieses Pulver kann dann gesintert werden, jedoch bilden sich ab einer Bleititanatkonzentration von mehr als 30 mol% Pyrochlorphasen.

Eine weitere Methode, dünne BF-PT-Filme herzustellen, ist die gepulste Laserabscheidung (PLD: pulsed laser deposition) [129; 130]. Dabei wird mit einem gepulsten Laserstrahl ein BF-PT-Target verdampft und auf einem Substrat abgeschieden. Dies geschieht unter definierten Sauerstoffpartialdrücken, um die Konzentration an Sauerstoffleerstellen zu steuern, die unter anderem für die hohe Leitfähigkeit verantwortlich gemacht wird. Dabei beeinflusst auch die Wahl des Substrats und des Elektrodenmaterials wesentlich die elektrischen Eigenschaften [130]. Ein Problem dieser Methode sind jedoch Fremdphasen wie Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, die auch bei Verwendung von oxidischen Elektroden nicht ganz verschwinden.

Von Burnett et al. [131] wurden über die Kristallisation aus der BF-PT-Schmelze Einkristalle hergestellt. Sie verwendeten dabei die Schmelzfluss-Methode, bei der Ausgangsstoffe TiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer Schmelze aus Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PbO aufgelöst werden. Durchgeführt wird diese Methode in einem geschlossenen Platintiegel. Das Verhältnis von Bleioxid zu Bismutoxid entspricht dabei der gewünschten Stöchiometrie (Beispiel: 0,6BiFeO<sub>3</sub>-0,4PbTiO<sub>3</sub>  $\Rightarrow$  40:60 PbO:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Temperatur wird leicht über der Kristallisationstemperatur gehalten, um die gewünschte Zusammensetzung für den entsprechenden Kristall zu gewährleisten. Ist dies erreicht, wird der Tiegel langsam unter die Kristallisationstemperatur gebracht, um das Kristallwachstum einzuleiten. Dabei wachsen die Einkristalle pyramidenförmig an den Wänden des Schmelztiegels. Derartig erhaltene Kristalle sind in Abbildung 2.27 gezeigt. Diese Kristalle sind von

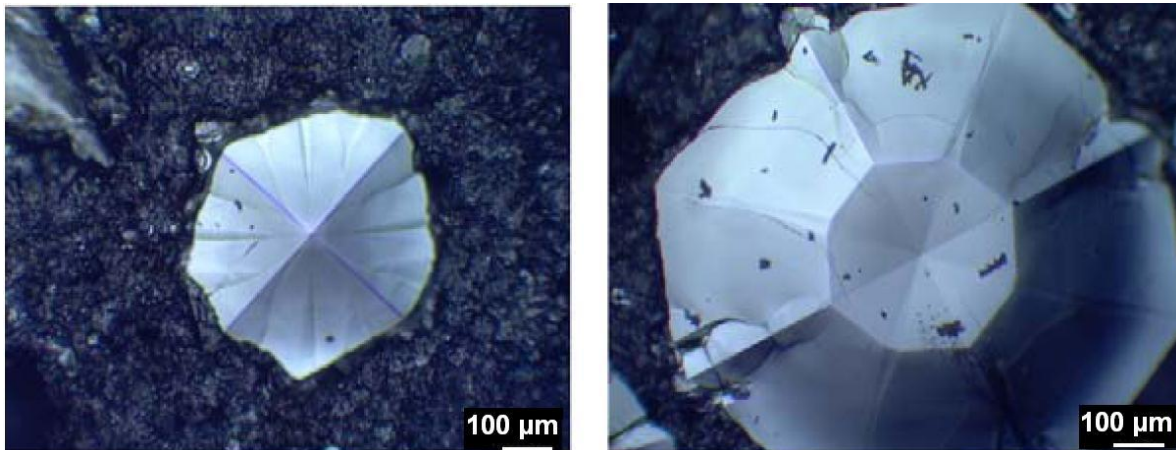


Abbildung 2.27: BF-PT-Einkristalle unterschiedlicher Wachstumsstufen [131]

Rissen durchzogen. Als Ursache werden unterschiedliche Abkühlraten zwischen dem inneren und dem äußeren Bereich der Tiegelfüllung, Unterschiede in der thermischen Ausdehnung zwischen Schmelze und Kristall oder die Dehnung bei Unterschreiten der Curie-Temperatur angesehen [131]. Es zeigt sich, dass diese Kristalle auch ohne Einwirken eines elektrischen Feldes einen piezoelektrischen Koeffizienten von  $18 \text{ pC/N}$  besitzen. Burnett et al. folgerten, dass durch den Abkühlprozess hervorgerufene innere mechanische Spannungen zu ferroelastischem Domänenschalten führen. Trotzdem schlossen sie andere Ursachen wie pyroelektrische Ströme, die aus kleinen spannungsinduzierten Temperaturänderungen entstehen, nicht aus. Diese Thesen konnten bisher jedoch nicht bestätigt werden.

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

Die experimentellen Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sollen in diesem Abschnitt erläutert werden. Dabei wird der Fokus zunächst auf die Darstellung des in dieser Arbeit betrachteten Materialsystems gelegt. Dies beinhaltet neben der Beschreibung der Prozessroute und der Probenpräparation auch die Beschreibung der gewählten Zusammensetzungen. Darauf folgt die Erläuterung der strukturellen, elektrischen und mechanischen Charakterisierungsmethoden.

### 3.1 Zusammensetzungen und Pulververarbeitung

#### 3.1.1 Hergestellte Materialien

Um, wie beabsichtigt, verschiedene  $c/a$ -Verhältnisse einzustellen wurde  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  mit Lanthan dotiert. Lanthan ersetzt dabei das Bismut in 8 verschiedenen hergestellten Zusammensetzungen, zu 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 und 30 at%, gemäß der Formel  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ . Die Abstände der Dotierkonzentrationen wurde zunehmend vergrößert, da die stärksten Eigenschaftsänderungen im Bereich niedriger Lanthankonzentrationen erwartet wurden. Da sich die Eigenschaften mit Abstand zur MPB ebenfalls verändern, wurde bei der Herstellung darauf geachtet, dass alle Zusammensetzungen im Bereich der morphotropen Phasengrenze liegen und strukturell möglichst aus einer Mischung von 50 % rhomboedrischer und 50 % tetragonalen Phase bestehen. Dazu war es nötig, abhängig von der Lanthankonzentration, den  $\text{PbTiO}_3$ -Gehalt anzupassen, da die Lanthandotierung die Position der MPB im Phasendiagramm verschiebt [24]. Wie sich im späteren Verlauf der Arbeit herausstellte, war die exakte Einhaltung der Phasenanteile von 50/50 (rhomboedrisch/tetragonal) nur schwer zu realisieren, womit sich die Mischung zwischen 30 und 70 % rhomboedrischer bzw. tetragonalen Phase bewegte. Dieses Verhältnis wurde aus der Verfeinerung der Röntgendaten erhalten. Da jedoch keine Standardmessung zur Verfügung stand, sind genauere Angaben über das Phasenverhältnis nicht möglich. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigten jedoch, dass Abweichungen vom Verhältniss 50/50 (rhomboedrisch/tetragonal) nur sehr geringen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben (siehe dazu Kapitel 4.2). Die MPB-Zusammensetzungen wurden zunächst aus den von Cheng et al. [24; 112] veröffentlichten Daten ermittelt, wobei die fehlenden Positionen über die lanthanabhängige Verschiebung der morphotropen Phasengrenze extrapoliert wurden. Abbildung 3.1 zeigt die Position der morphotropen Phasengrenze in

Abhängigkeit der Lanthankonzentration. Gezeigt sind sowohl die in der Literatur genannten, als auch die extrapolierten Werte.

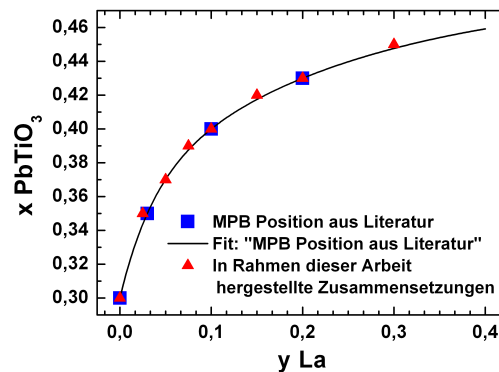


Abbildung 3.1: Position der morphotropen Phasengrenze in  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  in Abhängigkeit der Lanthankonzentration. Gezeigt sind die in der Literatur veröffentlichten MPB-Positionen [24; 112] und die in dieser Arbeit hergestellten Zusammensetzungen

Diese in Abbildung 3.1 gezeigten Materialien werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit der so genannten Pulver-MPB zugeordnet, da sie nur in Pulverform eine rhomboedrische und tetragonale Kristallstruktur zeigen. Im Volumen zeigen diese Zusammensetzungen eine rein rhomboedrische Struktur (siehe Kapitel 4.2). Da es jedoch das Ziel dieser Arbeit war, die Materialeigenschaften in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung zu betrachten, mussten für alle Lanthankonzentrationen die entsprechenden  $\text{PbTiO}_3$ -Konzentrationen ermittelt werden, die zu sowohl tetragonaler als auch rhomboedrischer Struktur im Volumen führen. Daher wurden weitere 8 Zusammensetzungen analoger Lanthankonzentration hergestellt, deren Kristallstruktur auch im Zustand der gesinterten Keramik rhomboedrische und tetragonale Kristallstrukturen aufweisen. Diese Materialien werden der so genannten Volumen-MPB zugeordnet. Die Zusammensetzungen der Pulver-MPB wurden über eine Reihenuntersuchung im Bereich von 1-5 mol% zusätzlichen  $\text{PbTiO}_3$  ermittelt. Der Hauptbestandteil der Arbeit wird sich mit eben jenen Materialien der Volumen-MPB beschäftigen. Die Materialien der Pulver-MPB werden dabei nur vergleichend am Rand gezeigt. Um einen besseren Überblick über die hergestellten Zusammensetzungen zu geben, werden alle Volumen- und Pulver-MPB-Zusammensetzungen an dieser Stelle aufgelistet.

- Pulver-MPB

- $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{PbTiO}_3$
- $0,65(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$
- $0,63(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3-0,37\text{PbTiO}_3$
- $0,61(\text{Bi}_{0,925}\text{La}_{0,075})\text{FeO}_3-0,39\text{PbTiO}_3$
- $0,6(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$
- $0,58(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3-0,42\text{PbTiO}_3$
- $0,55(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3-0,45\text{PbTiO}_3$

- Volumen-MPB
  - $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$
  - $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$
  - $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$
  - $0,59(\text{Bi}_{0,925}\text{La}_{0,075})\text{FeO}_3\text{-}0,41\text{PbTiO}_3$
  - $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3\text{-}0,415\text{PbTiO}_3$
  - $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3\text{-}0,43\text{PbTiO}_3$
  - $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3\text{-}0,44\text{PbTiO}_3$
  - $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3\text{-}0,46\text{PbTiO}_3$

### 3.1.2 Die Mischoxidroute und Probenpräparation

Für alle Zusammensetzungen wurde zur Herstellung die konventionelle Mischoxidroute verwendet. Als Ausgangsstoffe dienten  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -,  $\text{La}_2\text{O}_3$  -,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -,  $\text{TiO}_2$  - und  $\text{PbO}$ -Pulver der Firma Alfa Aesar mit einer entsprechenden Reinheit von 99,975, 99,9, 99,5, 99,9 und 99,9%. Die gemäß der jeweiligen Stöchiometrie abgewogenen Oxide wurden unter Ethanol in einer Planetenkugelmühle<sup>1</sup> bei 180 U/min für 1 h gemahlen und gemischt. Als Mahlbehältnis wurde ein Kunststoffbehälter aus Nylon (PA66) verwendet, während für das Mahlmedium die Wahl auf Yttrium stabilisierte Zirkonoxid-Kugeln<sup>2</sup> fiel. Die Mahlkugeln besaßen einen Durchmesser von 3 und 5 mm und wurden zu gleichen Mengen von jeweils 250 g eingesetzt. Nach Abschluss des Mahlvorgangs und dem Trennen der Pulvermischung vom Mahlmedium musste die Pulvermischung unter ständigem Rühren eingetrocknet werden. Das Eintrocknen auf einer Rühr-Heizplatte war nötig, da sich sonst die schweren Pulverbestandteile von den leichteren wieder trennten. Die eingetrockneten Pulver wurden dann gemörsert, in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel<sup>3</sup> mit Deckel gefüllt und in einem Ofen<sup>4</sup> bei 800 °C für 5 h kalziniert. Dem Kalzinieren schloss sich ein weiterer Mahlschritt bei 180 U/min an, der für einheitlich feinkörnige Pulver sorgen sollte. Die Dauer des Mahlens betrug hier 24 h, wobei auch hier Ethanol und Zirkonoxidkugeln Verwendung fanden. Die gemahlenen Pulver wurden erneut getrocknet und anschließend in einem Achat-Mörser gemörsert.

Aus den fertigen BF-PT Pulvern wurden dann lose Pulverpressungen hergestellt, die im Anschluss in einer kalisostatischen Presse<sup>5</sup> bei 350 MPa verdichtet wurden. Bei den Pulverpressungen für die spätere elektrische Charakterisierung, die Raumtemperatur- und Hochtemperaturröntgendiffraktometrie handelte es sich um Pellets mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von ca. 1,8 mm. Auch wurden Pellets mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 8 mm für die spätere mechanische Charakterisierung, die feldabhängige Röntgendiffraktometrie und die *in situ* Neutronenstreuexperimente hergestellt. Alle Pelletgrößen wurden über spezielle Pressstempel unter Einsatz des eigenen Körpergewichts hergestellt. Die

<sup>1</sup>Fritsch - Pulverisette 5

<sup>2</sup>Mühlmeier GmbH & Co. KG

<sup>3</sup>Haldenwanger: Alsinttiegel - 99,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

<sup>4</sup>Nabertherm L9/KM

<sup>5</sup>Weber-Presse, KIP 100 E



Hauptverdichtung der Pulver fand dann immer in der kaltisostatischen Presse statt. Diese Art der Pelletherstellung stellte sich als sehr effizient heraus und produzierte stabile und dichte Proben, die nach dem Sintern auch großen elektrischen und mechanischen Belastungen stand halten konnten.

Die so gepressten Grünkörper wurden in einem Pulverbett der gleichen Zusammensetzung gesintert, um den Verlust an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO}$  so gering wie möglich zu halten (siehe Abbildung 3.2). Ein hoher Verlust dieser Oxide beeinflusst die Stöchiometrie und führt bereits ab einer Temperatur von  $700^\circ\text{C}$  zu Fremdphasen, wie sie in Abbildung 3.3 gezeigt sind.

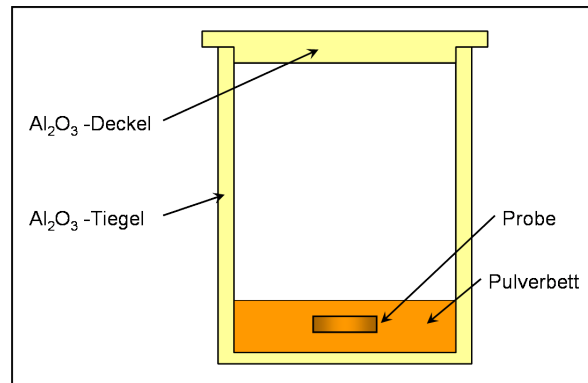


Abbildung 3.2: Probe mit Pulverbett zur Vermeidung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - und  $\text{PbO}$ -Verlusten

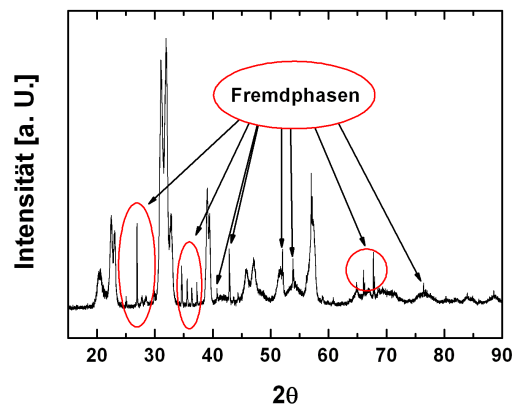


Abbildung 3.3: XRD einer bei  $700^\circ\text{C}$  getemperten Probe aus BF-PT mit starker Fremdphasenbildung

Gesintert wurde in einem an einen Abzug angeschlossenen Ofen der Firma Gero<sup>6</sup>. Das für das Sintern verwendete Temperaturprogramm begann mit einer Heizrate von  $300^\circ\text{C}/\text{h}$ , gefolgt von einer 4 stündigen Haltezeit bei Erreichen der Sintertemperatur. An die Haltezeit schloss sich eine Abkühlrampe auf Raumtemperatur mit ebenfalls  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  an. Die Wahl der Sintertemperatur richtete sich dabei nach der jeweiligen  $\text{PbTiO}_3$  -Konzentration und variierte von  $925^\circ\text{C}$  bis  $1025^\circ\text{C}$ . Eine genaue Aufschlüsselung der Sintertemperaturen ist in Tabelle 3.1

<sup>6</sup>Typ: HTRV-VS150-500/16 2G mit Regelgerät RETTH-M400/12

Tabelle 3.1: Sintertemperaturen für das Materialsystem  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ 

Konzentration $x\text{PbTiO}_3$	Lanthan- konzentration $y\text{La}$	Sintertemperatur
0,35	0	925 °C
0,39	0,025	950 °C
0,4	0,05	950 °C
0,41	0,075	1000 °C
0,415	0,1	1000 °C
0,43	0,15	1000 °C
0,44	0,2	1025 °C
0,46	0,3	1025 °C

zusammengefasst. Dabei soll erwähnt sein, dass die Zusammensetzungen der Pulver-MPB alle bei 1000 °C gesintert wurden, da die einzelnen Sintertemperaturen erst im Laufe der Arbeit mehr und mehr optimiert wurden.

## 3.2 Mikrostruktur und Dichte

Gesinterte Proben der Volumen-MPB wurden bezüglich ihrer Dichte und Mikrostruktur untersucht. Um Einflüsse der beim Sintern veränderten Oberfläche zu eliminieren, war es nötig, die Oberfläche der Proben vor der Dichtebestimmung abzuschleifen. Die folgende Dichtebestimmung wurde unter Ausnutzung des archimedischen Prinzips des Auftriebs durchgeführt. Dabei werden die Proben mit Wasser gesättigt und in Luft und in Wasser gewogen. Die Differenz des Gewichts der mit Wasser gesättigten Probe an Luft  $m_{sat,Luft}$  und der mit Wasser gesättigten Probe in Wasser  $m_{sat,H_2O}$  wird dann mit dem Trockengewicht der Probe an Luft  $m_{trocken}$  gemäß Gleichung 3.1 in Relation gesetzt, woraus sich die absolute Dichte  $\rho_{abs}$  in  $\text{g/cm}^3$  ergibt. Die Dichte des Wassers  $\rho_{H_2O}$  wurde nach Messung der Temperatur des in der Waage befindlichen Wassers aus einer Temperatur-Dichte-Tabelle zu  $\rho_{H_2O} = 0,9979(1) \text{ g/cm}^3$  ermittelt.

$$\rho_{abs} = \frac{m_{trocken}}{m_{sat,Luft} - m_{sat,H_2O}} \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.1)$$

Das Trocknen der Proben erfolgte in einem Trockenschrank bei 100 - 110 °C für 24 h. Um die Proben mit Wasser zu sättigen wurden sie in einen Glasbecher mit entionisiertem Wasser gelegt, auf dessen Grund sich eine ca. 1 cm hohe Schotterschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kügelchen befand. Dieser Becher wurde dann unter Vakuum gesetzt, um die Luft aus den Poren zu ziehen. Nach 2 h unter Vakuum wurde das Vakuum entfernt und die Probe weitere 2 h im Wasser belassen, sodass sich die evakuierten Poren mit Wasser füllen konnten. Diese Form der Dichtebestimmung ist sehr genau wobei die Abweichung in der absoluten Dichte  $\pm 0,01\%$  beträgt.

Um die relative Dichte  $\rho_{rel}$  zu erhalten, muss die theoretische Dichte  $\rho_{theo}$  über die aus den Röntgenbeugungsexperimenten gewonnenen Gitterparameter (siehe Kapitel 3.3.1 und 4.1) der tetragonalen (T), bzw. rhomboedrischen Phase (R) errechnet werden. Die theoretische Dichte errechnet sich dann nach Gleichung 3.2-3.5.

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{theo}}{\rho_{abs}} \quad (3.2)$$

$$\rho_{theo} = \frac{M_{BF-PT}}{N_A \cdot V_{Einheitszelle}} \quad (3.3)$$

$$V_R = a_R^3 \sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha} \quad (3.4)$$

$$V_T = a^2 \cdot c \quad (3.5)$$

Dabei ist  $M_{BF-PT}$  die Molmasse der jeweiligen Zusammensetzung,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $V_{Einheitszelle}$  das Volumen der kristallographischen Einheitszelle. Die Volumina der tetragonalen ( $V_T$ ) bzw. rhomboedrischen Einheitszelle ( $V_R$ ) ergeben sich aus den Gitterparametern  $a$ ,  $c$ ,  $\alpha$  und  $a_R$  der tetragonalen bzw. rhomboedrischen Kristallstruktur (siehe Kapitel 3.3.1 und 4.1). Da für die Röntgenstrukturanalyse keine Messung eines Standard zur Verfügung stand konnte das Phasenverhältnis zwischen beiden Strukturen nicht exakt bestimmt werden. Daher wurde für die Dichtebestimmung ein Phasenverhältnis von 50:50 angenommen. Es wurde allerdings gefunden, dass Abweichungen von diesem Verhältnis zu keiner signifikanten Änderung in der Dichte führen. Aufgrund dessen, dass die archimedische Dichtebestimmung sehr genau ist, wurde der Hauptfehler in der relativen Dichte in den Gitterparametern und dem Phasenverhältnis gesehen. Die Genauigkeit der relativen Dichte wurde so zu  $\pm 0,5$  % abgeschätzt.

Die Mikrostrukturanalyse der Proben der Volumen-MPB fand unter dem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop<sup>7</sup> statt. Hierzu wurde die Oberfläche aller zu untersuchenden Proben geschliffen und poliert (kleinste Körnung des Poliermediums: 1  $\mu\text{m}$ ). Die polierten Proben erhielten anschließend eine Temperaturbehandlung bei 825 °C für 30 Minuten, um deren Oberfläche thermisch zu ätzen und die Mikrostruktur sichtbar zu machen. Die Bestimmung der Korngrößen erfolgte unter Verwendung des Programms „LINCE“<sup>8</sup>, das von Sergio Luis dos Santos e Lucato<sup>9</sup> programmiert wurde. Das Programm verwendet zur Partikelgrößenbestimmung die Linear Intercept Methode gemäß ASTM E 112-95 [132; 133].

### 3.3 Strukturuntersuchungen

In diesem Abschnitt der Arbeit sollen die Experimente zur strukturellen Charakterisierung der hergestellten Materialien erläutert werden. Die Auswertung der Daten, die während der Hochtemperatur- (HT-XRD) und der Raumtemperaturröntgenbeugung (XRD) ermittelt wurden, erfolgte unter Zuhilfenahme der Rietveld-Verfeinerungssoftware GSAS [134; 135].

<sup>7</sup>Philips XL 30 FEG

<sup>8</sup>Version 2.4.2 beta

<sup>9</sup>TU Darmstadt, FB Materialwissenschaft, Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe

### 3.3.1 Raumtemperatur XRD

Kristallstrukturuntersuchungen bei Raumtemperatur fanden an verschiedenen Röntgen-Diffraktometern der Fachgebiete Strukturforschung und Nanomaterialien statt. Diese Messungen sollten sowohl die Gitterparameter zugänglich machen, als auch zeigen, ob die hergestellten Materialien phasenrein sind. Für die spätere Rietveld-Verfeinerung stand kein Standard zur Verfügung. Die Genauigkeit der Gitterparameter betrug daher nur  $\pm 0,005 \text{ \AA}$  [136].

Auch im Falle von BF-PT ist es möglich, dass die internen Spannungen die Proben zerstören/desintegrieren, wenn die Sinterzeit oder Sintertemperatur zu hoch gewählt wurde. Dabei zerfällt die Probe und es bleibt lediglich ein Pulver zurück. Da angenommen wurde, dass sich der Spannungszustand in der Probe beim Desintegrieren signifikant ändert, war es von Interesse festzustellen, welche Auswirkung diese Änderung des internen Spannungszustandes auf die Struktur von BF-PT hat. Da die Proben jedoch in einem Pulverbett gesintert wurden war es nicht möglich das Pulver einer desintegrierten Probe für Strukturuntersuchungen zu extrahieren. Da Pulverbett und Probe die gleiche Zusammensetzung besitzen und die gleiche Temperaturbehandlung erfahren haben, wurde angenommen, dass die Struktur im Pulverbett gleich der einer desintegrierten Probe ist. Daher wurden solche Messungen am Pulverbett der undotierten Volumen- und Pulver-MPB-Proben durchgeführt, um ein Äquivalent für die Kristallstruktur der jeweils desintegrierten Proben zu erfassen. Dies ist möglich für den Fall, dass sich die Zusammensetzung im Pulverbett nicht durch Verlust von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oder  $\text{PbO}$  verändert hat. Eine veränderte Stöchiometrie wäre durch das Auftreten von Fremdphasen erkennbar.

Für die Strukturuntersuchung der kalzinierten Pulver und des Pulverbetts kam ein STOE Stadi MP und ein Bruker/Siemens D8 des Fachgebiets Strukturforschung zum Einsatz. Die Bedienung dieser Geräte erfolgte durch Jean-Christophe Jaud vom Fachgebiet Strukturforschung. Das STOE Stadi MP misst dabei die Probe in Transmissionsgeometrie. Gemessen wird mit monochromatischer  $\text{Cu}_{K\alpha_1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Die Schrittweite an diesem Gerät betrug  $\Delta 2\theta = 0,03^\circ$  mit einer Messdauer von 5 s - 7 s pro Schritt, abhängig von der zur Verfügung stehenden Gesamtmeßzeit. Gemessen wurde von  $2\theta = 10^\circ$ - $90^\circ$ . Für die Messung wurde eine Spatelspitze der zu untersuchenden Zusammensetzung auf ein Stück amorphe Acetatfolie<sup>10</sup> gestreut und mit einem Klebstoff<sup>11</sup> fixiert, der nach dem Aushärten ebenfalls eine amorphe Struktur besitzt. Die Acetatfolie ist dabei in einem ringförmigen Probenhalter fixiert, der während der Messung im Gerät rotiert, was eine verbesserte Partikelstatistik gewährleistet [137]. Das Bruker/Siemens D8<sup>12</sup> dagegen ist ein Diffraktometer, das in Bragg-Brentano-Geometrie misst. Gemessen wurde auch hier von  $2\theta = 10^\circ$ - $90^\circ$  mit einer Schrittweite von  $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ . Die Messzeit pro Inkrement betrug hier 5 s. Für dieses Gerät wurden kleine Mengen (ca. 1 g) des zu untersuchenden Pulvers in einen zum Gerät gehörenden Probenhalter gepresst. Ein spezieller Kleber wurde nicht benötigt, da die Pulver auch ohne Fixierung im Probenhalter verweilen konnten. Auch dieser Probenhalter rotierte während der Messung im Gerät.

<sup>10</sup>STOE & CIE GmbH

<sup>11</sup>Amylacetat mit ca. 10 % Kollodium

<sup>12</sup>Bruker-AXS D8 Advance, Sol-X-Detector;  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung  $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$

Für Untersuchungen der Kristallstruktur im Volumen der Keramiken wurde ein im Fachgebiet Nanomaterialien befindliches Bruker/Siemens D5000<sup>13</sup> Diffraktometer verwendet, das ebenfalls in Bragg-Brentano-Geometrie misst. Die Bedienung des Geräts erfolgte dabei durch Jens Suffner vom Fachgebiet Nanomaterialien. Die Schrittweite betrug hier  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ , bei einem Messbereich von  $2\theta = 10^\circ$ - $90^\circ$  und einer Messzeit von 5 s pro Inkrement. Da es sich bei der Bragg-Brentano-Geometrie um eine Reflexionsgeometrie handelt, muss folgendes beachtet werden: Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist aufgrund des hohen Blei- und Bismuthgehalts, der für eine hohe Absorption der Strahlung sorgt, gering. Daher kommt die Strukturinformation überwiegend aus einem Bereich nahe der Oberfläche der Probe. Um nun dafür zu sorgen, dass die gemessene Strukturinformation auch repräsentativ für das Volumen der Probe ist, mussten die Proben entsprechend vorbereitet werden. Zunächst war die oberste Oberflächenschicht der Proben nach dem Sintern abzutragen, da diese Schicht aufgrund von Bismut- und Bleiverlusten viele Fremdphasen und eine veränderte Stöchiometrie aufweisen könnte. Dabei wurden mindestens 200  $\mu\text{m}$  der Oberfläche abgetragen. Für das Entfernen der Oberflächenschicht kam SiC-Schleifpapier<sup>14</sup> zum Einsatz. Die geschliffenen und gereinigten Proben mussten dann anschließend im Ofen<sup>15</sup> oberhalb der Curie-Temperatur ausgelagert werden, da der Schleifvorgang durch die eingebrachten mechanischen Spannungen die Kristallstruktur der Probenoberfläche verändert [101]. Dazu wurden die Proben bei  $650^\circ\text{C}$  für 12 Minuten ausgelagert. Die Aufheizrate war  $300^\circ\text{C/h}$ , wobei die nach der Haltezeit folgende Abkühlrate mit  $50^\circ\text{C/h}$  verhältnismäßig langsam gewählt wurde, um das erneute Auftreten von internen Spannungen zu vermeiden. Diese Temperaturbehandlung wurde ebenfalls bei den Röntgenuntersuchungen des Pulverbetts angewandt, da diese Pulver zuvor noch in einem Achat-Mörser zerkleinert werden mussten.

Befestigt wurden die getemperten Proben auf dem Probenhalter des Röntgengeräts mittels einer kleinen Menge Knetmasse, die es erlaubte, die Proben sicher und genau zu positionieren. Wie bei allen vorherigen Messungen wurden die Proben auch hier während der Messung rotiert.

Im Laufe der Arbeit war es möglich, Volumenproben aller 8 Zusammensetzungen der Volumen-MPB am Messplatz ID15B der ESRF<sup>16</sup> in Grenoble zu messen [138]. Auf Grund der verwendeten Wellenlänge von  $0,14245 \text{ \AA}$  war es an diesem Synchrotronmessplatz möglich, das gesamte Volumen der Proben<sup>17</sup> zu durchstrahlen. Diese Messungen dienten der Bestätigung, dass die Zusammensetzungen der Volumen-MPB rhomboedrisch/tetragonal gemischte Struktur besitzen. Das Röntgenbeugungsbild wurde über einen 2D-Detektor erfasst, der die Aufnahme des kompletten Beugungsbildes von  $2\theta = 0,6315^\circ$ - $11,7605^\circ$  ermöglichte. Durchgeführt wurden diese Messungen von der Gruppe um Professor Bell der Universität von Leeds, die zu diesem Zeitpunkt den Messplatz ID15B in Grenoble nutzten.

---

<sup>13</sup> $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung;  $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$

<sup>14</sup>1000er Körnung

<sup>15</sup>Linn High Therm Model LM416 mit Sonderausführung SO2096 und Regler E2408 P4

<sup>16</sup>European Synchrotron Radiation Facility

<sup>17</sup>Pelletdicke: ca. 1 mm

### 3.3.2 Hochtemperatur-XRD

Um das Hochtemperaturverhalten von BF-PT zu verstehen, wurden Röntgenbeugungsexperimente an Volumen-MPB-Proben von Raumtemperatur bis knapp oberhalb von  $T_c$  durchgeführt. Diese Messungen fanden am Bruker/Siemens D8<sup>18</sup> des Fachgebiets Nanomaterialien statt. Die Bedienung dieses Gerätes erfolgte ebenfalls durch Jens Suffner. Analog zu den Raumtemperaturmessungen wurden die für diese Messung verwendeten Proben geschliffen und oberhalb von  $T_c$  ausgelagert (siehe Kapitel 3.3.1). Für die Hochtemperaturmessung ist das verwendete Diffraktometer mit einem Ofen<sup>19</sup> ausgestattet, der es erlaubt, Röntgenbeugungsmessungen bei Temperaturen bis 1200 °C durchzuführen. Gemessen wurde bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 650 °C, wobei bei jeder Temperatur ein komplettes Diffraktogramm von  $2\theta = 10^\circ$ - $90^\circ$  aufgenommen wurde. Die Schrittweite für die Röntgenmessung betrug  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ , mit einer Messdauer von 7 s pro Schritt. Die Temperaturerhöhung erfolgte in Schritten zu 100 °C, mit Ausnahme der Temperatur von 650 °C, die knapp oberhalb der Curie-Temperatur des undotierten BF-PT liegen sollte. Höhere Temperaturen wurden aufgrund möglicher Fremdphasenbildung nicht in Betracht gezogen. Die Heizrampe zur jeweiligen Messtemperatur betrug 6,9 °C/min, wobei vor jeder Messung 5 Minuten gewartet wurde, um die Probenkammer sicher im thermischen Gleichgewicht zu haben. An die Messung bei der höchsten Temperatur schloss sich stets eine erneute Messung bei Raumtemperatur an. Mit dieser Messung sollte überprüft werden, ob die bei der Wärmebehandlung induzierten strukturellen Veränderungen reversibel sind. Da Dotierkonzentrationen ab 15 at% Lanthan eine entsprechend niedrigere Curie-Temperatur aufweisen, konnte die maximale Messtemperatur für diese Zusammensetzungen auf 600 °C (15 at% La), 500 °C (20 at% La) und 400 °C (30 at% La) reduziert werden.

### 3.3.3 Feldabhängige XRD

Messungen zur Erfassung der Auswirkungen eines elektrischen Feldes auf die Kristallstruktur von  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  mit unterschiedlichen c/a-Verhältnissen wurden von der Gruppe um Dr. Jacob L. Jones<sup>20</sup> in Zusammenarbeit mit Mie Marsilius<sup>21</sup> durchgeführt. Sie fanden an der Advanced Photon Source<sup>22</sup> des Argonne National Laboratory<sup>23</sup> statt. Bei den Messungen am der APS handelte es sich um Messungen an einem Synchrotronmessplatz, mit der Möglichkeit, *in situ* ein elektrisches Feld bis 5 kV/mm anzulegen.

Die für diese Experimente verwendeten Proben der Volumen-MPB fanden zuvor in den Messungen zum ferroelastischen Verhalten (siehe Kapitel 3.5) und in den Neutronenstreuexperimenten (siehe Kapitel 3.3.4) Verwendung, wobei aus Zeitgründen nur die Zusammensetzung mit 0, 5, 10 und 20 at% Lanthan gemessen werden konnten. Es handelt sich dabei um zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 5,9 mm und einer Höhe von 6 mm. Für die

<sup>18</sup>Bruker-AXS D8 Advance, Sol-X-Detektor,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung = 1,5425 Å

<sup>19</sup>HTXRF Modell HTK-1200N, Anton Paar, Graz, Österreich

<sup>20</sup>Materials Science and Engineering, University of Florida, USA

<sup>21</sup>Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- & Geowissenschaften, NAW

<sup>22</sup>APS - Beamline: Sector 6 D

<sup>23</sup>Argonne, IL 60439, USA

feldabhängigen Röntgenstrukturmessungen mussten diese Proben allerdings modifiziert werden. Daher wurden aus diesen Proben Blättchen mit den Maßen 6 mm x 4 mm x 1 mm ( $\pm 0,01$  mm) herausgesägt. Diese 1 mm dicken Blättchen wurden auf den 6 mm x 4 mm großen Seiten glatt geschliffen<sup>24</sup> und anschließend, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, im Ofen ausgelagert. Danach erfolgte eine Sputterbeschichtung der geschliffenen Seiten mit einer ca. 75 nm dicken Silberschicht (Sputterparameter: 300 s, 40 mA) als Elektrode.

Die Probe befand sich in einer starren Halterung, die es ermöglichte, die Probe elektrisch zu kontaktieren. Der Aufbau des Messplatzes ist in Abbildung 3.4 und 3.5 dargestellt. Die

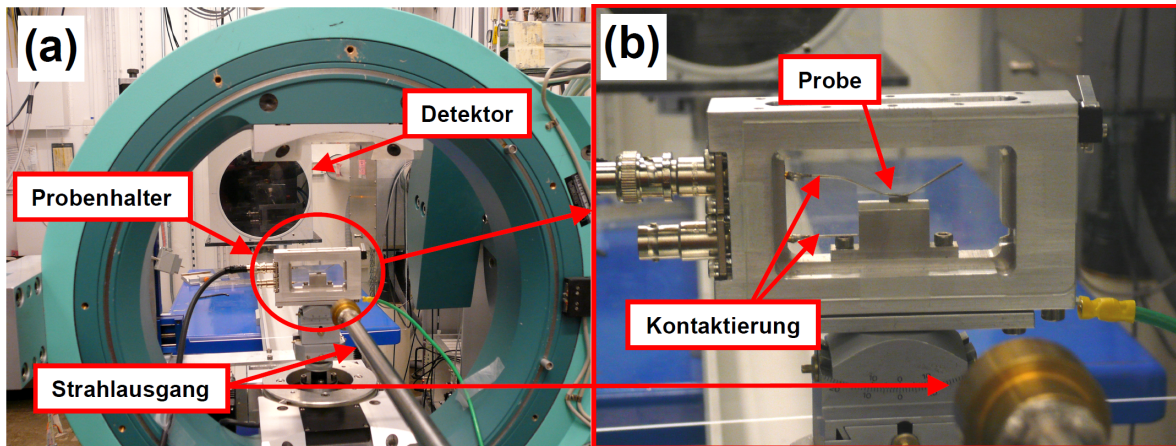


Abbildung 3.4: Foto der Messanordnung (a) und Probenhalter (b) zur feldabhängigen Röntgendiffraktometrie am Messplatz 6 D der Advanced Photon Source[139]

hochenergetische Röntgenstrahlung tritt am Ende des Kollimatorrohres aus und trifft auf die Probe, die dann senkrecht zum elektrischen Feld durchstrahlt wird. Die Messung erfolgte bei einer Wellenlänge von  $0.14294 \text{ \AA}$ , die über einen Si(111)-Monochromator eingestellt wurde. Der einfallende Röntgenstrahl hatte eine Breite/Höhe von ca. 100 bis  $200 \mu\text{m}$ , und der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug ca. 1600 mm. Als Detektor kam ein 2D Image-Plate-Detektor<sup>25</sup> zum Einsatz, der nach einer vorher festgelegten Messzeit ausgelesen wurde. Die für die BF-PT Proben gewählte Messzeit betrug pro Diffraktogramm 500 s, wobei während der gesamten Messung ein konstantes Feld an der Probe anlag, das über eine Hochspannungsquelle<sup>26</sup> auf die Probe aufgebracht wurde. Da es sich um einen 2D-Detektor handelt, wurden nicht nur die Diffraktogramme erfasst, für die der Beugungsvektor  $\vec{q}$  parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet ist ( $\alpha = 0^\circ$ ), sondern auch simultan die Diffraktogramme mit Beugungsvektoren, die um  $10^\circ, 20^\circ, \dots, 90^\circ$  zum elektrischen Feld geneigt sind. Dadurch lassen sich dann feldinduzierte Veränderungen in der Textur erfassen. Die erste Messung erfolgte gerätebedingt bei einer Spannung von 30 V. Dies entspricht einem elektrischen Feld von ca. 30 V/mm je nach Probendicke. Nach dem Auslesen des Detektors wurde dann die Feldstärke erhöht und die Messung des nächsten Diffraktogramms gestartet. Es wurden Messungen bei 30, 250, 500, 750, ... , 3500 und 3750 V - also max.  $\approx 3750 \text{ V/mm}$  - durchgeführt, wobei nicht alle Proben

<sup>24</sup>SiC-Schleifpapier: 4000er Körnung

<sup>25</sup>Mar345, Marresearch GmbH, Norderstedt, Germany

<sup>26</sup>Stanford Research Systems PS350

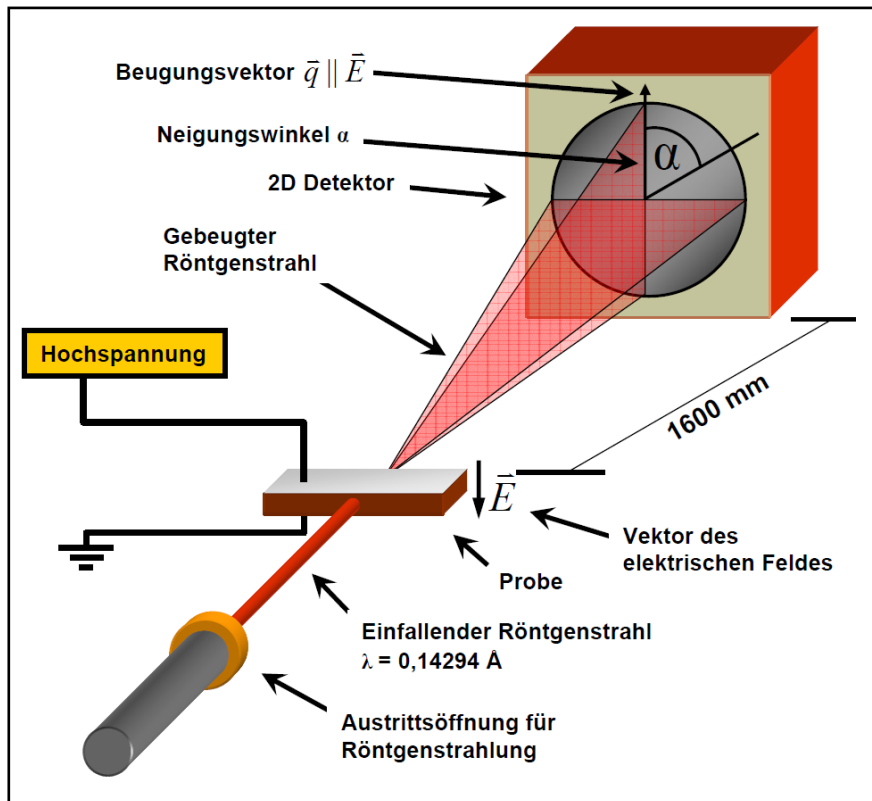


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Messanordnung am Messplatz 6 D der Advanced Photon Source

Feldstärken von  $E > 3250 \text{ V/mm}$  aushielten. Bei manchen Proben kam es dann zu einem elektrischen Durchschlag durch die Probe. Die Extraktion der Diffraktogramme aus den Rohdaten des Detektors erfolgte über das Programm Fit2D<sup>27</sup>.

### 3.3.4 Neutronenbeugung unter uniaxialer mechanischer Belastung

Als mechanisches Äquivalent zu den oben beschriebenen feldabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten wurden *in situ* Neutronenbeugungsexperimente (NRD) unter uniaxialer mechanischer Belastung durchgeführt, um die Auswirkungen von rein mechanischer uniaxialer Belastung auf die Kristallstruktur von BF-PT mit unterschiedlichem  $c/a$ -Verhältnis zu untersuchen. Diese Messungen wurden an der NRSF2<sup>28</sup> des High Flux Isotope Reaktors (HFIR) am Oak Ridge National Laboratory<sup>29</sup> durchgeführt.

Für diese Messungen wurden Zylinderproben (Durchmesser:  $5.9 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ , Höhe:  $6 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$ ) verwendet, die bereits für Messungen zum ferroelastischen Verhalten von BF-PT herangezogen wurden (siehe Kapitel 3.5). Da diese Proben bereits eine mechanische Vorbehandlung aufwiesen, war es nötig, sie vor der Messung, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, auszulagern.

<sup>27</sup>A. P. Hammersley (ESRF)

<sup>28</sup>Neutron Residual Stress Mapping Facility 2

<sup>29</sup>ORNL, Oak Ridge Tennessee, USA



Die Proben wurden zur Messung in einen Lastrahmen [140] eingespannt und mit einer Vorspannung von 1 bis 6 MPa belegt, um sie sicher zu fixieren. Damit sich nur Probenmaterial im Neutronenstrahl befand, war es nötig, jeweils drei Proben zu stapeln. Der genaue Aufbau ist in den Abbildungen 3.6 und 3.7 gezeigt. Zur Messung wurde über einen doppelfokussierenden Si(311) Silizium-Wafer-Monochromator [141] ein monochromatischer Neutronenstrahl ( $\lambda = 2,27 \text{ \AA}$ ) erzeugt. Der einfallende Neutronenstrahl, die Probe und der Detektor wurden so ausgerichtet, dass der Beugungsvektor parallel zur Belastung  $\sigma$  lag. Der Detektor hatte dabei nur einen begrenzten Messbereich von  $2\theta \approx 5^\circ$ . Dies führte dazu, dass nicht das gesamte Diffraktogramm von  $2\theta = 10^\circ$ - $90^\circ$  aufgenommen werden konnte. Daher wurden nur die  $\{200\}$  Reflexe erfasst, um Änderungen in den Reflexintensitäten und Reflexpositionen zu sehen. So können dann Rückschlüsse auf durch mechanische Spannung induzierte Gitterdehnungen und Domänenschalten gezogen werden [142–146].

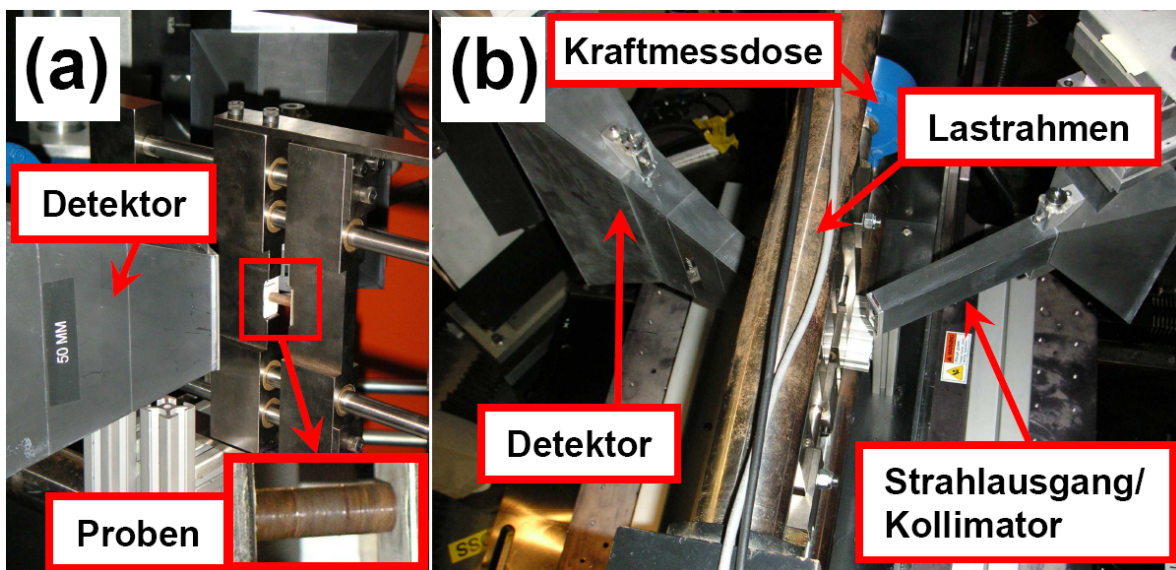


Abbildung 3.6: Seitenansicht (a) und Aufsicht mit Kollimator-Proben-Detektor-Anordnung (b) des Messaufbaus der NRSF2

Für hohe Tetragonalitäten mussten außerdem zwei Diffraktogramme pro Lastschritt aufgenommen werden, um alle  $\{200\}$ -Reflexe zu erfassen, da eine so große Reflexaufspaltung mit dem vorhandenen Detektorfenster nicht detektierbar war. Dies traf auf die Materialien mit 0, 2,5 und 5 at% Lanthandotierung zu.

Die Messzeiten betrugen pro Diffraktogramm 17 bis 30 Minuten, da die Reflexintensitäten bei Neutronenstreuexperimenten geringer sind als bei Synchrotronmessungen. Auch war die zur Verfügung stehende Messzeit begrenzt, so dass es nur möglich war, 7 von 8 Zusammensetzungen der Volumen-MPB zu untersuchen. Die höchstdotierte Zusammensetzung  $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3$ - $0,46\text{PbTiO}_3$  wurde daher nicht gemessen.

Die Messung der lastabhängigen Strukturänderungen wurde über ein automatisiertes Verfahren durchgeführt. Ein Messrechner steuerte dabei den gesamten Messaufbau inklusive Lastrahmen. Die erste Messung erfolgte unter einer Vorspannung von  $\sigma \approx 5 \text{ MPa}$ . Nachdem das Diffraktogramm aufgenommen war, wurde die Spannung zunächst um  $\approx 10 \text{ MPa}$ , und darauf

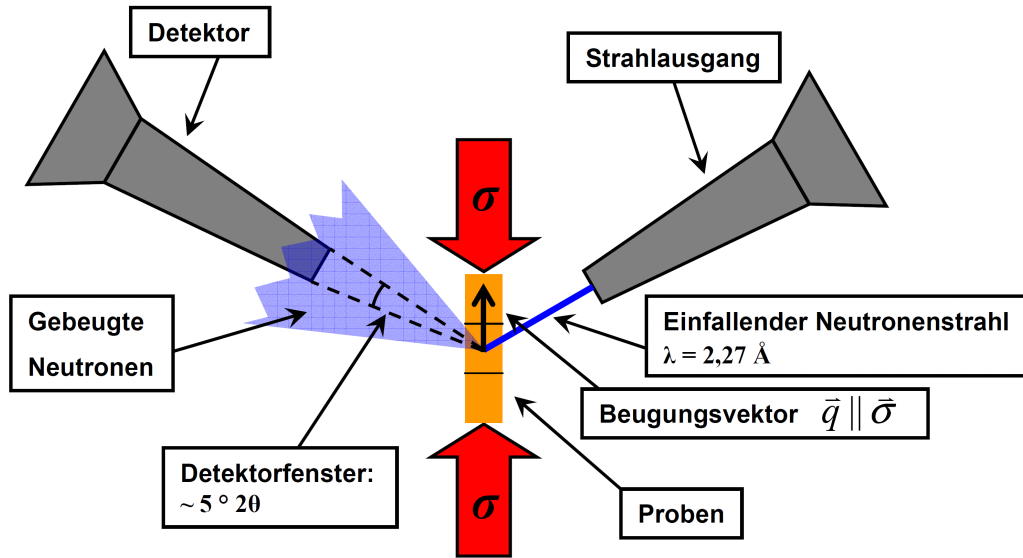


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Messanordnung der NRSF2

folgend um jeweils  $\approx 33$  MPa erhöht und die nächste Messung gestartet. Die Erhöhung der Druckspannung um 33 MPa wiederholte sich bis zu einer Maximalspannung von  $\sigma \approx 350$  MPa). Die Auswertung der am NRSF2 ermittelten Daten erfolgte unter Zuhilfenahme des Programms Matlab<sup>30</sup> und sollte eine quantitative Interpretation der strukturellen Änderungen erlauben. Dabei wurde ein von Professor Jacob Jones geschriebenes Matlab-Programm verwendet, um eine mathematische Funktion an die Neutronendaten anzupassen und so die Änderungen in den Reflexpositionen und Reflexintensitäten zu quantifizieren. Dieses Programm verwendete die Pearson-VII-Peakfunktion, die in Gleichung 3.6 dargestellt ist [147]. Diese Funktion wurde von Professor Jones ausgewählt, da sich diese Funktion am besten an die Neutronendaten anpassen ließ [148].

$$I_P(2\theta) = I_0 \left[ 1 + \left\{ \frac{2(2\theta - 2\theta_0) \sqrt{2^{\frac{1}{m}} - 1}}{\Delta_P} \right\}^2 \right]^{-m} \quad (3.6)$$

Dabei ist  $I_0$  die Reflexintensität,  $2\theta_0$  die Reflexposition,  $\Delta_P$  die volle Reflexbreite bei halbem Maximum (FWHM) und  $m$  der Pearson-Parameter [149]. Das Programm passte die Pearson-VII-Funktion für jede Belastungsstufe automatisch an die  $\{200\}_T$  und  $\{200\}_R$  Reflexe an und gab die Ergebnisse in einer Datei aus.

Im Rahmen der Experimente an der NRSF2 war es auch möglich, Messungen am Weitwinkel-Neutronendiffraktometer (WAND) durchzuführen, das sich ebenfalls am HFIR befindet [150]. Ziel dieser Messungen war die Erfassung der durch etwaiges Domänenschalten induzierten kristallographischen Textur. Dazu wurden von den zuvor an der NRSF2 belasteten Proben mehrere Diffraktogramme aufgenommen. Nach jedem Diffraktogramm wurde die Probe bezüglich des einfallenden Neutronenstrahls im Winkel von  $0^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $61^\circ$  und  $90^\circ$  gedreht.

<sup>30</sup>Mathworks Inc.

Für den Fall, dass eine Textur im Material durch Domänenschalten induziert wurde, führt dies zu Veränderungen in den Intensitäten der  $\{200\}_T$  und  $\{111\}_R$  Reflexe in Abhängigkeit des Neigungswinkels. Der Messaufbau ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Über einen Ge(311) Monochromator wurde ein Neutronenstrahl mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,48 \text{ \AA}$  erzeugt. Der Neutronenstrahl traf auf die Probe und wurde gestreut. Ein linear-orts aufgelöster Detektor registrierte die entstehenden Beugungsbilder von  $2\theta = 10^\circ$ - $135^\circ$ . Für die Messung eines Beugungsbildes wurden 900 s benötigt, um ein gutes Diffraktogramm zu erhalten.

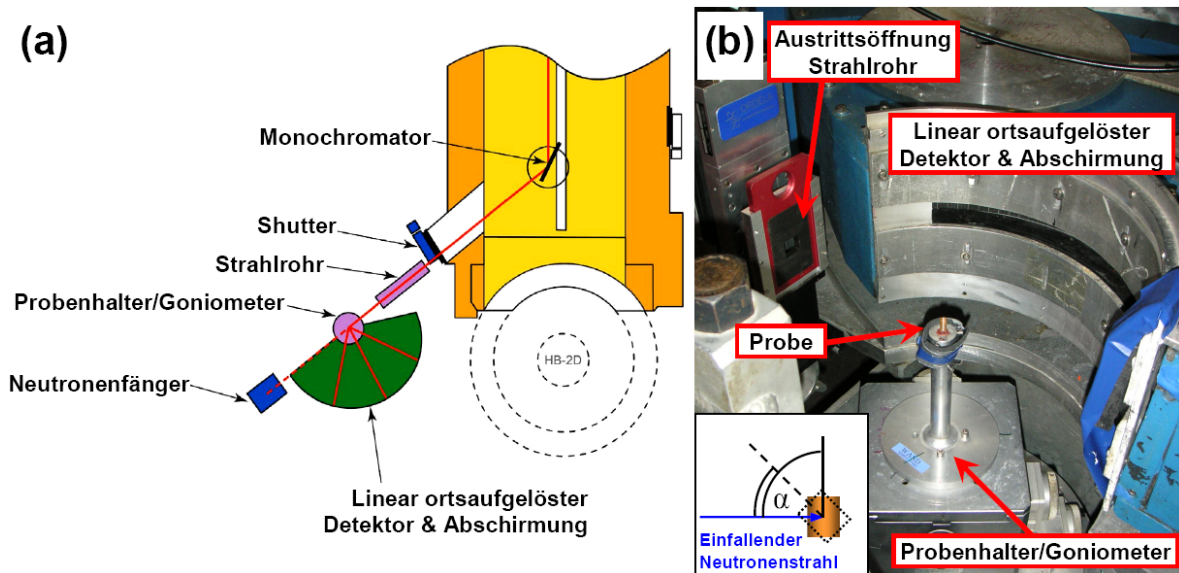


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Messanordnung (a) und Foto (b) des Weitwinkeldiffraktometers am High Flux Isotope Reaktor

## 3.4 Elektrische Charakterisierung

In diesem Abschnitt sollen alle Untersuchungsmethoden beschrieben werden, die auf einer elektrischen Anregung der Proben basieren. Dabei steht hier nicht die strukturelle Antwort als Funktion des  $c/a$ -Verhältnisses im Mittelpunkt der Untersuchungen, sondern die in der Probe induzierte Polarisierung und/oder Dehnung als Funktion von  $c/a$ .

### 3.4.1 Großsignalmessungen

Eine der grundlegenden Messmethoden zur Untersuchung des Schaltverhaltens ferroelektrischer Materialien ist die Messung der ferroelektrischen Polarisationshysterese  $P(E)$  sowie die Messung der Dehnungshysterese  $S(E)$ . Für diese Messungen wurden Pellets mit einem Durchmesser von 7,3-7,7 mm ( $\pm 0,02 \text{ mm}$ ) und Dicken von 0,5-1 mm ( $\pm 0,01 \text{ mm}$ ). Dies kann über eine so genannte Sawyer-Tower-Schaltung (siehe Abbildung 3.9) realisiert werden. Dabei wurden die Hochspannungsquelle<sup>31</sup>, die Probe, ein Messkondensator ( $C_M = 15 \mu\text{F} \pm 1,5 \mu\text{F}$ ;

<sup>31</sup>Trek, Model 20/20c

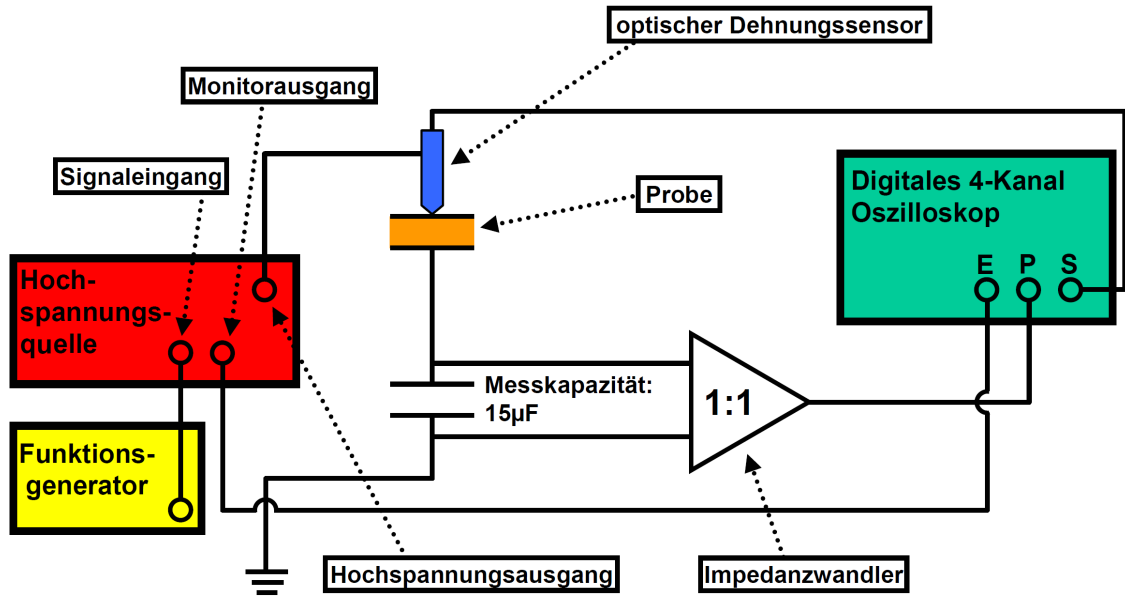


Abbildung 3.9: Schemazeichnung der Sawyer-Tower-Schaltung zur Messung der Polarisationsänderung

$C_M \gg C_{Probe}$ ) und die Masse in Serie geschaltet. Bei Anlegen einer Hochspannung wurde dann der Spannungsabfall am Messkondensator gemessen. Zum Auslesen der Spannungssignale kam ein digitales 4-Kanal-Oszilloskop<sup>32</sup> zum Einsatz, das die Daten nach der Messung direkt in einer Datei auf einem Datenträger speicherte. Die am Messkondensator abfallende Spannung wurde zum Schutz des Oszilloskops vor Überspannung bei einem elektrischen Über-/Durchschlag über einen Impedanzwandler abgegriffen. Dieser verhindert außerdem eine Entladung des Messkondensators über das Oszilloskop. Aus dem so erfassten Spannungssignal lässt sich die vom Feld induzierte Polarisation  $P$  der Probe über Gleichung 3.7 errechnen. Dabei sind  $C_M$  die Kapazität des Messkondensators,  $U$  die gemessene Spannung und  $A$  die Fläche der Probe. Aus den Abweichungen in den Probendimensionen, der Messkapazität und dem Rauschen des Eingangssignals wurde über Gleichung 3.8 ein maximaler Fehler in der Polarisation von  $4,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  errechnet.

$$P = \frac{C_M \cdot U}{A} \quad (3.7)$$

$$\Delta P = \sqrt{\left( \left. \frac{\partial P}{\partial C} \right|_{U,A} \Delta C \right)^2 + \left( \left. \frac{\partial P}{\partial U} \right|_{C,A} \Delta U \right)^2 + \left( \left. \frac{\partial P}{\partial A} \right|_{U,C} \Delta A \right)^2} \quad (3.8)$$

Gesteuert wurde die Hochspannungsquelle von einem Funktionsgenerator<sup>33</sup>, der ein Dreieckssignal an den Signaleingang der Hochspannungsquelle ausgab. Die Hochspannungsquelle erzeugte dann die entsprechende Spannung  $U$  am Hochspannungsausgang, wobei die angelegte Spannung vom Oszilloskop am Monitorausgang ( $U_{Monitor}$ ) der Quelle erfasst wurde. Über

<sup>32</sup>Agilent DSO 6014 A

<sup>33</sup>Agilent 33220 A

Gleichung 3.9 ergibt sich dann über die Probendicke  $d$  das angelegte Feld  $E$ . Der Faktor 2000 resultiert aus der maximal möglichen Spannung der Hochspannungsquelle und der resultierenden maximalen Spannung am Monitorausgang ( $U_{Monitor} = 10 \text{ V}$  bei 20000 V am Hochspannungsausgang). Aus Gleichung 3.10 wurde über den Fehler in der Probendicke und dem Fehler im Spannungssignal - abgeschätzt zu  $\pm 8 \text{ V}$  - ein maximaler Fehler im elektrischen Feld von 120 V/mm errechnet.

$$E = \frac{U_{Monitor} \cdot 2000}{d} \quad (3.9)$$

$$\Delta E = \sqrt{\left(\left.\frac{\partial E}{\partial U}\right|_d \Delta U\right)^2 + \left(\left.\frac{\partial E}{\partial d}\right|_U \Delta d\right)^2} \quad (3.10)$$

Um gleichzeitig auch die Dehnung zu erfassen, wurde ein optischer Wegaufnehmer<sup>34</sup> verwendet, der in einen speziellen Probenhalter<sup>35</sup> integriert war (siehe Abbildung 3.10). Der

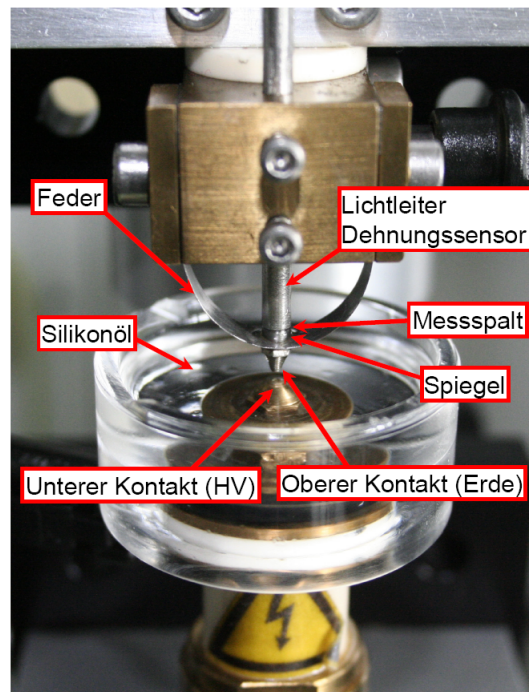


Abbildung 3.10: Probenhalter (ohne Probe) mit Lichtleiterkabel des Dehnungssensors

Dehnungssensor selbst bestand aus einem Lichtleiterkabel und einer Messeinheit, wobei das Lichtleiterkabel im Probenhalter verschraubt war. Der Ausgang des Lichtleiterkabels zeigte dabei auf einen polierten Schraubenkopf, welcher als Spiegel fungierte. Die Schraube selbst war in einer Blatfeder befestigt und diente gleichzeitig als oberer Kontakt zur Probe. Der hochspannungsführende untere Kontakt befand sich in hochisolierendem Silikonöl<sup>36</sup>, um elektrische Überschläge zu vermeiden. Der Abstand zwischen Spiegel und Ausgang des Lichtleiterkabels betrug weniger als 1 mm (siehe Abbildung 3.10), wobei der austretende Lichtstrahl des Dehnungssensors vom Spiegel reflektiert und in den Lichtleiter zurückgeworfen wurde. Bei einer

<sup>34</sup>Philtec, D63-Al+H+LNPQ

<sup>35</sup>Konstruiert von Emil Aulbach

<sup>36</sup>Wacker-Chemie GmbH, AK35



Dehnungsänderung der Probe ändert sich auch der Abstand zwischen Spiegel und Lichtleiterkabel. Der Sensor verglich die Intensität des einfallenden und des ausfallenden Lichtstrahls und gab ein Spannungssignal aus, das dem Abstand zwischen Lichtleiterkabel und Spiegel entsprach, und das ebenfalls über das Oszilloskop erfasst wurde. Die Dehnung  $S$  errechnet sich aus dem Spannungssignal des Dehnungssensors  $U_{DS}$  und der Probendicke  $d$  gemäß Gleichung 3.11.

$$S = \frac{U_{DS} \cdot (-12,83 \text{ nm/mV})}{d} \quad (3.11)$$

Die Auflösung des Dehnungssensors betrug bedingt durch die Messtechnik ca. 50 nm. Dieser Probenhalter ermöglichte Dehnungsmessungen auch bei hohen Frequenzen bei einer Genauigkeit von  $\pm 5 \%$ , die von Nina Balke [151] aus Reproduzierbarkeitsmessungen ermittelt wurde.

Im Rahmen der Großsignalmessungen wurden bei einer maximalen Feldstärke von 8 kV/mm unipolare und bipolare Polarisations- und Dehnungshysteresen an Volumen- und Pulver-MPB-Proben gemessen, wobei höhere Spannungen aufgrund der begrenzten Durchschlagsfestigkeit nicht möglich waren. Für diese Messungen wurden gesinterte Proben, die für die elektrische Charakterisierung vorgesehen waren (siehe Kapitel 3.1.2), verwendet. Die Oberfläche der Pellets musste von beiden Seiten abgeschliffen werden<sup>37</sup>, um die beim Sintern stöchiometrisch veränderte Oberflächenschicht zu entfernen. Nachdem die Proben auf eine Dicke von ca. 0.7 mm heruntergeschliffen waren, wurden sie auf beiden Seiten mit Elektroden aus Silberleitlack<sup>38</sup> versehen.

Da BF-PT eine hohe intrinsische Leitfähigkeit besitzt, war es nötig, die Frequenz des Dreiecksignals auf 4 Hz zu setzen. So war es möglich, Fehler, welche durch die hohe Leitfähigkeit von BF-PT entstehen können, auf ein vernachlässigbares Niveau zu reduzieren. Mit dem Ziel, den Einfluss des  $c/a$ -Verhältnisses auf das Domänenschalten und der daraus resultierenden Energiedissipation von BF-PT bei elektrischer Belastung zu verstehen und sie mit dem Domänenschalten und der Energiedissipation bei mechanischer Belastung zu vergleichen, wurden an ungepolten Volumen-MPB-Proben Neukurven der Polarisationshysteresen bei 1 bis 8 kV/mm gemessen. Dies macht es möglich, bei Integration der Polarisation über dem elektrischen Feld (siehe Gleichung 3.12) die dissipierte Energie  $G_E$  bei jedem Feldschritt zu ermitteln. Diese Messungen wurden an Zusammensetzungen mit 5, 7,5, 10, 15, 20 und 30 at% Lanthan durchgeführt. Die Messfrequenz betrug ebenfalls 4 Hz, da speziell darauf geachtet werden musste, dass Fehler durch elektrische Leitfähigkeit vernachlässigbar gering sind. Der in dieser Messung auftretende Fehler wurde über die Messkapazität als Hauptfehlerquelle zu 10 % abgeschätzt. Nach jeder Messung wurden die Proben auf einer Heizplatte<sup>39</sup> depolarisiert und an einem Berlincourt-Meter (siehe Kapitel 3.4.3) überprüft, ob die Proben vollständig depolarisiert wurden.

$$G_E = \int P dE \quad (3.12)$$

---

<sup>37</sup>SiC-Schleifpapier: 1000er Körnung

<sup>38</sup>Leitsilber, Conrad Electronic

<sup>39</sup>IKA Labortechnik, C-MAG HS 4

### 3.4.2 Rayleigh-Messungen

Ziel dieser Messungen war es, Veränderungen im Domänenschaltverhalten bzw. der Domänenwandbewegung als Funktion der tetragonalen Verzerrung zu erfassen und somit die in Kapitel 3.4.1 erlangten Ergebnisse zu untermauern. Der Aufbau entsprach dabei einer Sawyer-Tower-Schaltung. Dabei wurde ein sinusförmiges elektrisches Feld  $E$  - hier mit einer Frequenz von 10 und 100 Hz - an die Probe angelegt und der Spannungsabfall am Messkondensator über einen Impedanzwandler gemessen. Die Amplitude des elektrischen Feldes wurde schrittweise erhöht und bei jedem Schritt die Spannung am Messkondensator ( $C_{Mess} = 15 \mu\text{F} \pm 1,5 \mu\text{F}$ ) gemessen. Die Anregung wurde so gewählt, dass  $E$  das Koerzitivfeld  $E_c$  nicht überschritt.

Aufgrund der niedrigen Anregungsfeldstärken war das zu messende Signal sehr klein. Daher bedurfte es eines sehr rauscharmen Sawyer-Tower-Aufbaus, der von Herrn Weber<sup>40</sup> realisiert wurde. Dabei wurden die Probe, der Messkondensator und der Impedanzwandler in einer geerdeten Metallbox verbaut, um den Aufbau von der Umgebung abzuschirmen. Bei dem Impedanzwandler handelte es sich zudem um ein besonders rauscharmes Modell<sup>41</sup>, das seine Arbeitsspannung über eine Niedervoltspannungsquelle bezieht. Um den Eintrag möglicher Störsignale zu vermeiden, wurden außerdem zwischen den Geräten speziell geschirmte rauscharme Koaxialkabel verwendet. Die Messanordnung inklusive Schaltplan ist mit allen Peripheriegeräten in Abbildung 3.11 gezeigt. Ein Lock-in-Verstärker<sup>42</sup> erzeugte ein Sinussignal

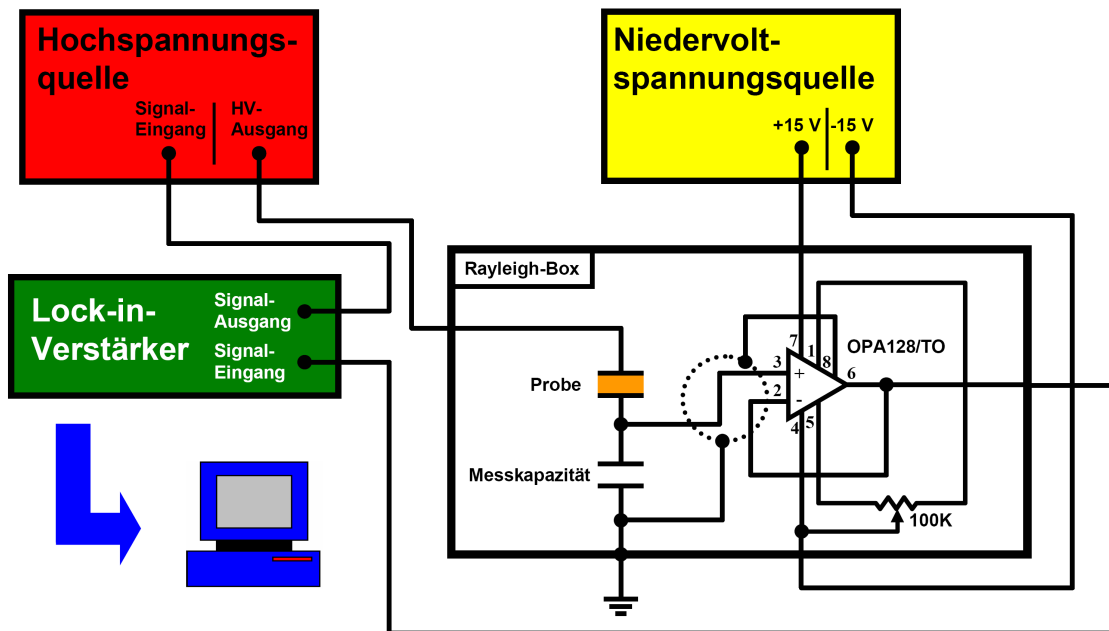


Abbildung 3.11: Schematisches Schaltbild der Rayleigh-Messanordnung

<sup>40</sup>Werkstatt, Materialwissenschaft

<sup>41</sup>OPA128/TO

<sup>42</sup>Stanford Research Systems, Model SR830 DSP

mit einer Frequenz von 10 bzw. 100 Hz und gab dieses an die Hochspannungsquelle<sup>43</sup> weiter. Diese gab dann eine Spannungsamplitude an die Probe aus, wobei die maximal angelegte Spannung 700 V<sub>rms</sub> (ca. 1,4 kV/mm) betrug. Die tatsächlich an der Probe anliegende Maximalspannung kann über  $V = V_{rms} \cdot \sqrt{2}$  errechnet werden. Ausgehend von 1 V<sub>rms</sub> wurde die Anregungsspannung schrittweise erhöht und bei jedem Schritt 10 s gewartet, bevor ein Datenpunkt aufgenommen wurde. Die Spannungserhöhung geschah zunächst in Schritten zu 20 V<sub>rms</sub> und wurde ab einer Spannung von 200 V<sub>rms</sub> auf eine Schrittweite von 50 V<sub>rms</sub> erhöht.

Das am Messkondensator gemessene Signal wurde über den Impedanzwandler an den Lock-in-Verstärker zurückgegeben, der das von ihm ausgegebene Spannungssignal mit dem an der Messkapazität gemessenen Signal verglich. Über einen Messrechner wurden mittels eines LabView-Programms<sup>44</sup> die Effektivspannung, die an die Probe angelegt wurde, die am Messkondensator aufgenommene Spannung und die Phasenabweichung  $\delta$  vom Referenzsignal erfasst und gespeichert.

Für diese Messungen wurden ungepolte Volumen-MPB-Proben, wie sie auch in Kapitel 3.4.1 beschrieben wurden, verwendet. Um Gerätebeiträge zu eliminieren, wurde außerdem zusätzlich ein Referenzkondensator (1 nF  $\pm$  0,001 nF) auf die gleiche Art, wie die Proben, gemessen. Diese Messung wurde in der Auswertung der Daten mit eingerechnet. Die Permittivität  $\epsilon^*$  ergibt sich über die Probenkapazität  $C_s$  gemäß Gleichung 3.13, wobei sich die Probenkapazität über die Messungen des Referenzkondensators aus Gleichung 3.14 errechnet.

$$\epsilon^* = \frac{C_s}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.13)$$

$$C_s = \frac{V_s}{V_r} \cdot C_r \quad (3.14)$$

Dabei ist  $V_s$  die am Messkondensator gemessene Spannung,  $V_r$  die bei der Messung des Referenzkondensators gemessene Spannung am Messkondensator und  $C_r$  die Kapazität des Referenzkondensators. Zusammen mit der Phasenverschiebung aus den Messungen von Probe  $\delta_s$  und Referenzkondensator  $\delta_r$  kann nun der Realteil  $\epsilon'$  und der Imaginärteil  $\epsilon''$  der Permittivität gemäß Gleichung 3.15 und 3.16 errechnet werden. Der aus diesen Messungen resultierende Fehler in der Permittivität wurde aus Reproduzierbarkeitsmessungen zu 5 % abgeschätzt. Eine Abschätzung des Fehlers gestaltet sich im Falle der Rayleigh-Messungen schwierig, da sich die Messbereiche des Lock-In-Verstärkers und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis während der Messung ständig ändern.

$$\epsilon' = \epsilon^* \cdot \cos(\delta_s - \delta_r) \quad (3.15)$$

$$\epsilon'' = \epsilon^* \cdot \sin(\delta_s - \delta_r) \quad (3.16)$$

### 3.4.3 Messung des piezoelektrischen Koeffizienten

#### 3.4.3.1 Raumtemperaturmessung

Die Raumtemperaturmessung des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  fand direkt nach den in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Messungen statt. Sie sollte helfen, den Einfluss der Tetragonal-

<sup>43</sup>Trek, Model PZD2000A

<sup>44</sup>Programm: Trollier-McKinstry, Pennstate, USA



tät auf die piezoelektrischen Eigenschaften zu verstehen. Hierfür wurde unter Ausnutzung des direkten piezoelektrischen Effektes der Raumtemperaturwert von  $d_{33}$  in einem Berlincourt-Meter<sup>45</sup> bestimmt. Das Gerät erzeugte eine mechanische Schwingbelastung von 250 mN bei 110 Hz und maß simultan die von der Probe generierten Ladungen an einem Messkondensator (1 pF) [152]. Gemäß Gleichung 2.3 ergibt sich dann bei hinreichend kleiner Belastung der piezoelektrische Koeffizient, der vom Gerät auf einem Display in [pC/N] angezeigt wurde. Der bei dieser Messung entstehende Fehler wurde aus den Schwankungen der Messwerte zu 25 pC/N abgeschätzt.

#### 3.4.3.2 Hochtemperaturmessung

Um den Verlauf des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  über der Temperatur zu ermitteln, wurde eigens dafür ein spezieller Aufbau konstruiert. Dieser bestand primär aus einem Laser-Doppler-Interferometer, einer Temperaturregeleinheit, einem heizbaren/kühlbaren Probenhalter und einem Messrechner. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 3.12 gezeigt. Abbildung 3.13 zeigt den Ofen und die Probenhalterung im Detail. Das Laser-Doppler-Interferometer bestand aus einem Ein-Punkt-Messkopf<sup>46</sup> und einem Front-End<sup>47</sup> zur Signalaufbereitung. Der Ein-Punkt-Messkopf beinhaltet dabei das Interferometer. Das Interferometer verglich den vom vibrierenden Objekt zurückgeworfenen Laserstrahl mit einem Referenzstrahl derselben Quelle. Dies geschah durch Überlagerung beider Laserstrahlen, wobei das resultierende Interferenzsignal im Detektor des Vibrometers erfasst wurde. Aus den Intensitätsschwankungen und der Phasenverschiebung lässt sich die Wegdifferenz der vibrierenden Probe berechnen [153–155]. Das Vibrometersignal wurde an das Front-End weitergegeben und dort aufbereitet. An das Front-End angeschlossen war ein Messrechner, der das Signal ausliest und die Messwerte über ein Messprogramm<sup>48</sup> ausgab.

Die Probe befand sich in einer speziellen Probenhalterung<sup>49</sup>. Diese war so konstruiert, dass eine möglichst exakte Temperaturführung gewährleistet wurde (siehe Abb. 3.12 und 3.13). Die Probe wurde von oben und von unten mit Silberkontakten elektrisch gekoppelt, wobei der obere Kontakt in eine Wolframfeder eingespannt war, die die Probe mit einer mechanischen Vorspannung versah. Diese Vorspannung wurde über Gewichte aufgebracht, die auf der Isolierkappe (siehe Abbildung 3.13 (a)) platziert wurden. Der in der Wolframfeder eingespannte Silberkontakt diente gleichzeitig als Spiegel, um den durch ein Loch in der Isolierkappe eingekoppelten Laserstrahl zurückzuwerfen. Mit diesem Probenhalter war es möglich, die Probe sowohl bis 600 °C aufzuheizen, als auch mit flüssigem Stickstoff auf -60 °C herunterzukühlen. Die Temperaturführung war dabei auf  $\pm 5$  °C genau, was über einen Temperaturindikator bestimmt wurde. Für das Aufheizen der Probe waren Heizspiralen in eine Macor® Glaskeramik eingelassen. Darüber befand sich ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Deckel, der auch die Probenkontaktierungen enthält. Zur

---

<sup>45</sup>Sinocera, YE2730

<sup>46</sup>Polytec GmbH, OFV-505

<sup>47</sup>Polytec GmbH, VDD-E-600

<sup>48</sup>Polytec, Vibsoft 4.5

<sup>49</sup>Gebaut von Emil Aulbach

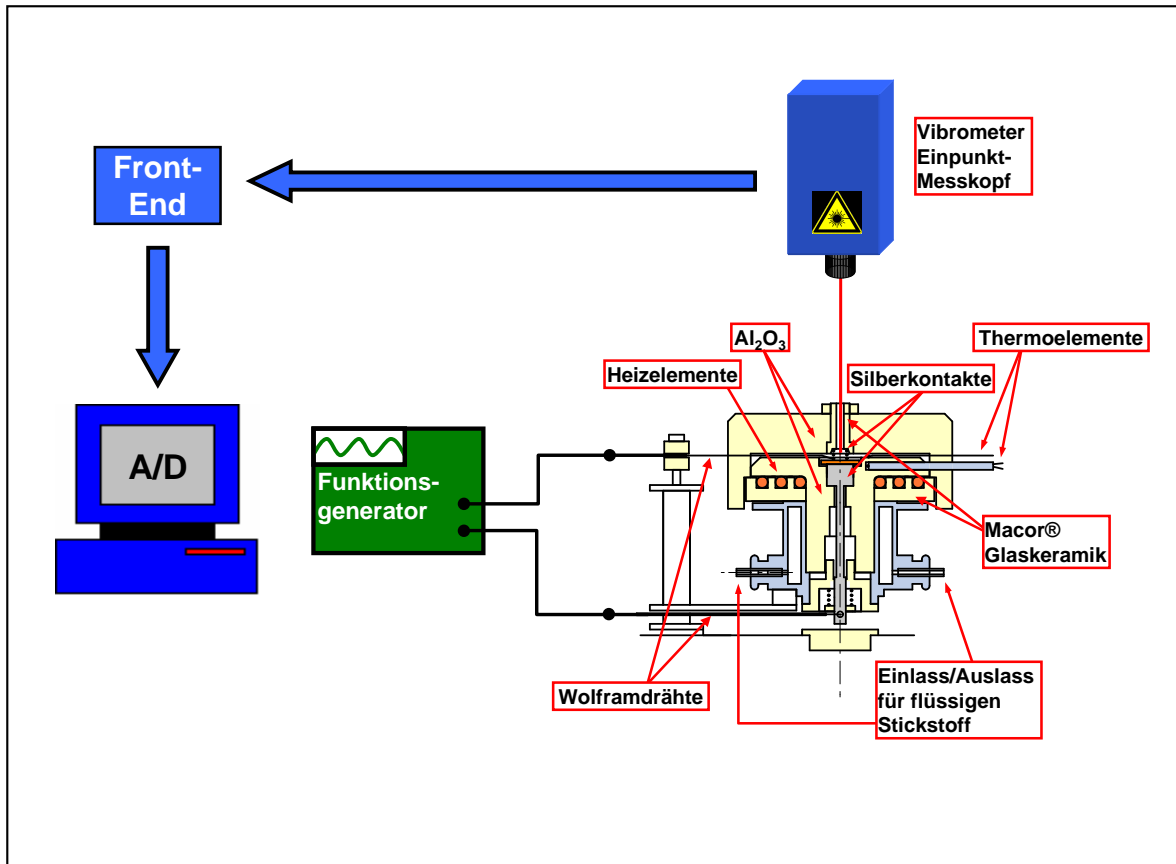


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau der Messanordnung für die temperaturabhängige Messung des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}$  [156]

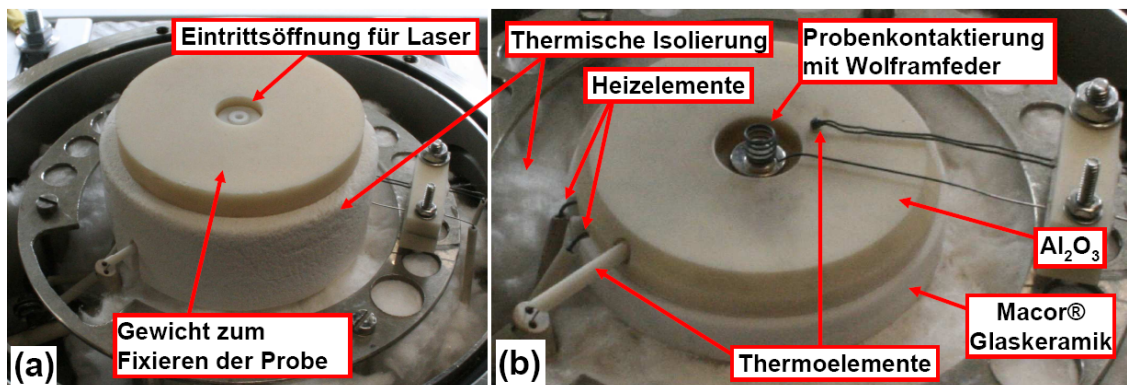


Abbildung 3.13: Foto der Probenhalterung. Gezeigt sind die thermische Isolierkappe (a) und die Probenkontaktierung mit den Thermoelementen (b)

Messung der Temperatur wurden zwei Thermoelemente eingesetzt, wobei das eine in das Aluminiumoxid eingelassen war (siehe Abb. 3.12), während das andere auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik auflag. Letzteres wurde aufgrund seiner Nähe zur Probe für die Erfassung der Temperatur verwendet. Das in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik befindliche Thermoelement wurde für den Temperaturregulator<sup>50</sup> genutzt, der die Probe von unten heizte bzw. kühlte. Der Vibrometerkopf und der heizbare Probenhalter wurden in einem starren Alu-Profilrahmen verbaut, um Störungen so gering wie möglich zu halten.

Zur Messung des piezoelektrischen Koeffizienten wurden gepolte Proben der Volumen-MPB, wie sie auch in Kapitel 3.4.1 verwendet wurden, über einen Funktionsgenerator<sup>51</sup> mit einem Sinussignal von  $\pm 10$  V und einer Frequenz von 1 kHz angeregt. Ein zusätzlich an den Funktionsgenerator angeschlossenes Oszilloskop<sup>52</sup> diente der Überwachung des Anregungssignals. Für den Fall, dass aufgrund von zu hoher Leitfähigkeit die Anregungsspannung nicht aufrecht erhalten werden konnte, wurde die Messung beendet. Um sicherzustellen, dass die Proben richtig kontaktiert sind, wurden die bei Raumtemperatur gemessenen  $d_{33}$ -Werte mit denen über das Berlincourt-Meter bestimmten Werten verglichen. Danach wurde die Temperatur mit einer Rate von  $3,2^\circ\text{C}/\text{min}$  erhöht, bis die jeweilige Probe vollständig depolarisiert war oder die Anregungsspannung aufgrund von erhöhter Leitfähigkeit einbrach. Während der Anregung maß das Laser-Doppler-Vibrometer die resultierende Schwingung, die die Probe ausführte, und gab die Dehnungsamplitude  $\Delta S_{Vib}$  der Schwingung in [nm] aus. Aus Anregungsspannung  $U_{gen}$  und Amplitude kann dann der Piezokoeffizient gemäß Gleichung 2.3 und 3.17 errechnet werden. Der bei dieser Messung auftretende Fehler wurde aus den Schwankungen während der Messung zu 20 pm/V abgeschätzt.

$$d_{33} = \frac{\Delta S_{Vib}}{U_{gen}} \quad (3.17)$$

#### 3.4.4 Impedanzspektroskopie

Zur Messung der Curie-Temperatur  $T_c$  von Lanthan-dotiertem BF-PT wurde die dielektrische Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur erfasst. Dies wurde an Proben der Volumen-MPB durchgeführt. Der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten (DK) als Funktion der Temperatur zeigt dabei ein Maximum bei der Temperatur des Phasenübergangs. Für diese Messungen war es nötig, als Elektrodenmaterial anstatt des in Kapitel 3.4.1 verwendeten Silberleitlacks eine Silberpaste<sup>53</sup> zu verwenden, die bei 200 und 400 °C für jew. 2 h eingebrannt werden musste. Die Aufheizrate betrug immer  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ , wobei zuerst auf 200 °C und direkt danach auf 400 °C geheizt wurde. Die langsame Heizrate gewährleistete dabei ein homogenes Ausbrennen des Lösungsmittels. Für die Permittivitätsmessung wurde ein Impedanzspektrometer<sup>54</sup> verwendet, der mit einem speziellen Probenhalter<sup>55</sup> verbunden war, der sich in einem Ofen<sup>56</sup> befand. Um

---

<sup>50</sup>NASU Institute of Physics, UTRECS K43

<sup>51</sup>HAMEG Instruments, HM8131-2

<sup>52</sup>HAMEG Instruments, HM404

<sup>53</sup>Qwent Electronic Materials Ltd., C80415D5

<sup>54</sup>HP4192 A LF

<sup>55</sup>Gebaut von Emil Aulbach

<sup>56</sup>Nabertherm, LE 4/11/R6

eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten, wurde ein Ventilator im Ofen verbaut. Weiter befand sich das Thermoelement nahe an der Probe, wodurch eine exakte Temperaturführung gewährleistet wurde. So blieb der Fehler in der Temperatur kleiner als  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Der Aufbau ist in Abbildung 3.14 gezeigt. Während der Messung wurde eine kleine Wechselspan-

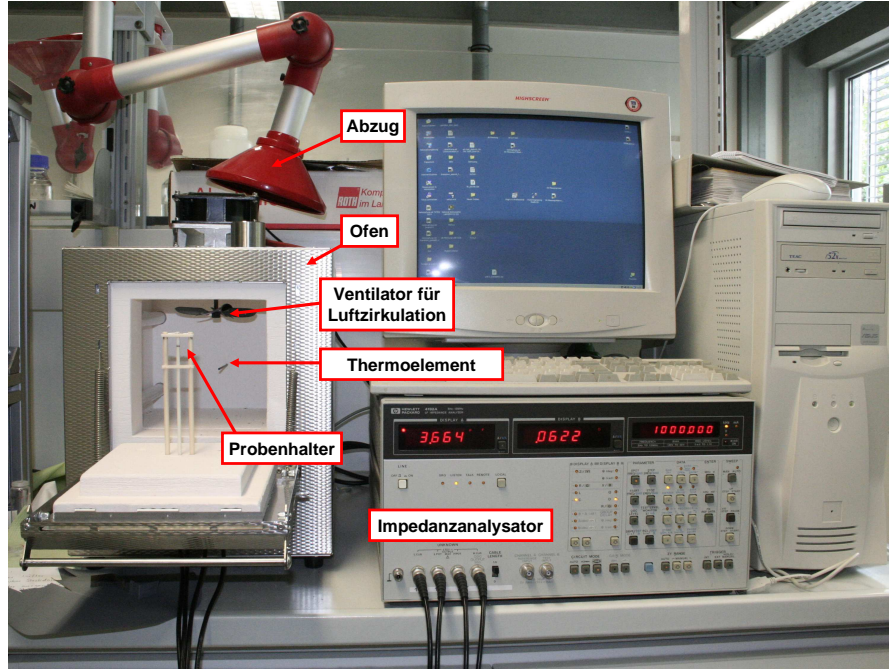


Abbildung 3.14: Aufbau zur temperaturabhängigen Messung der Permittivität mit Ofen und Impedanzanalysator

nung von 1 V mit einer Frequenz von  $10^2$ , ...,  $10^5$  und  $10^6$  Hz an die Probe angelegt und die dabei fließenden Ströme gemessen. Die vom Impedanzspektrometer direkt aus diesen Strömen errechnete Probenkapazität  $C_s$  und der Verlust wurden über einen Messrechner mittels eines LabView-Programms<sup>57</sup> ausgelesen. Gemäß der Beziehungen in Gleichung 2.4 und 3.18 lässt sich dann die Permittivität errechnen. Dabei ist  $\epsilon_0$  die Vakuumpermittivität,  $A$  die Probenfläche und  $d$  die Probendicke. Der maximale Fehler in der Permittivität  $\Delta\epsilon^*$  wurde gemäß Gleichung 3.19 aus dem Fehler der Fläche  $\Delta A = 0,1 \text{ mm}^2$ , dem Fehler in der Probendicke  $\Delta d = 0,01 \text{ mm}$  und dem Fehler in der Probenkapazität  $\Delta C_s = 0,5 \text{ pF}$  zu 10 abgeschätzt. Der Fehler in der Temperatur wurde über Vergleichsmessungen zu  $\pm 5^\circ\text{C}$  bestimmt.

$$\epsilon^* = \frac{C_s}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.18)$$

$$\Delta\epsilon^* = \sqrt{\left(\left.\frac{\partial\epsilon^*}{\partial C_s}\right|_{d,A} \Delta C_s\right)^2 + \left(\left.\frac{\partial\epsilon^*}{\partial d}\right|_{C_s,A} \Delta d\right)^2 + \left(\left.\frac{\partial\epsilon^*}{\partial A}\right|_{d,C_s} \Delta A\right)^2} \quad (3.19)$$

<sup>57</sup>Programm: Gundel Fliss

### 3.5 Mechanische Charakterisierung

Da externe mechanische Spannungen ebenfalls auf das Domänenschalten von Ferroelektrika großen Einfluss nehmen können[4; 10; 12; 16], wurden die Proben der Volumen-MPB ebenfalls mechanisch charakterisiert. Als mechanisches Äquivalent zu den elektrischen Großsignalmessungen (siehe Kapitel 3.4.1) wurde das ferroelastische Verhalten von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  untersucht. So sollte gezeigt werden, wie die tetragonale Verzerrung die ferroelastischen Eigenschaften von BF-PT beeinflusst. Außerdem ist es möglich, mit uniaxialen mechanischen Belastungstests Probleme wie das elektrische Versagen oder die elektrische Leitfähigkeit zu umgehen. Dadurch lässt sich ebenfalls ermitteln, wie viel Dehnung mit dem jeweiligen Material erzielbar ist. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen sein, dass Druckspannungen und die daraus resultierenden Dehnungen Konventionsgemäß ein negatives Vorzeichen besitzen.

Für die Messung des ferroelastischen Verhaltens wurden die in Kapitel 3.1.2 genannten Zylinderproben mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Dicke von 8 mm verwendet. Um jedoch die ferroelastischen Messungen durchführen zu können, war es nötig, die Zylinderproben weiter zu bearbeiten. Zunächst wurden die großen Zylinder von beiden Seiten auf eine Gesamthöhe von  $6 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$  heruntergeschliffen und anschließend geläppt. Dies sollte für planparallele ebene Zylinderflächen sorgen, die eine wichtige Voraussetzung für Messungen sind, bei denen eine uniaxiale Last auf die Probe aufgebracht werden soll. Nur so kann eine homogene Lastverteilung in der Probe gewährleistet werden. Aus den geläppten Proben wurden dann mit einem Hohlkernbohrer Zylinderproben mit einem Durchmesser von  $5,88 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$  und einer Höhe von  $6 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$  herausgebohrt. Anschließend wurden die Proben, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, im Ofen ausgelagert, um die Einflüsse des Schleifens und Bohrens zu eliminieren. Die Proben wurden daraufhin auf beiden Seiten mit Au/Pd-Elektroden versehen (Sputterparameter: 300 s bei 40 mA).

Die Prüfung der fertigen Proben wurde in einem speziellen Aufbau<sup>58</sup> durchgeführt, der es erlaubte, uniaxiale Belastungstests bei Temperaturen bis  $250^\circ\text{C}$  durchzuführen. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus, sowie ein Foto des Aufbaus sind in Abbildung 3.15 gezeigt.

Der gesamte Aufbau war in einer mechanischen Prüfmaschine<sup>59</sup> verbaut, welche über ein Programm<sup>60</sup> gesteuert wurde. Dieses Programm diente auch der Datenerfassung.

Die Probe wurde in einem Zentrierring aus Teflon® platziert, der dafür sorgte, dass die Drucklast zentrosymmetrisch und homogen auf die Probe aufgebracht wird. Unterhalb und oberhalb der Probe befanden sich die Pressstempel aus Wolframkarbid, deren Oberflächen ebenfalls planparallel und geläppt waren. Der obere Pressstempel wurde zusammen mit der Probe vom Teflon®-Ring zentriert. Probe, Zentrierring und Pressstempel befanden sich in einem Stahlgehäuse, das auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr saß. Zwei kleinere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Röhrchen waren innerhalb des tragenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohrs jeweils mechanisch mit dem oberen bzw. dem unteren Pressstempel gekoppelt. Eines der Röhrchen war dabei mit dem Gehäuse und eines mit dem Dehnungssensor verbunden. Aus der Differenz der Bewegung beider Röhrchen ergibt sich so

<sup>58</sup>Entworfen und gebaut von Emil Aulbach

<sup>59</sup>Z010, Zwick/Roell

<sup>60</sup>Zwick/Roell, TestXpert

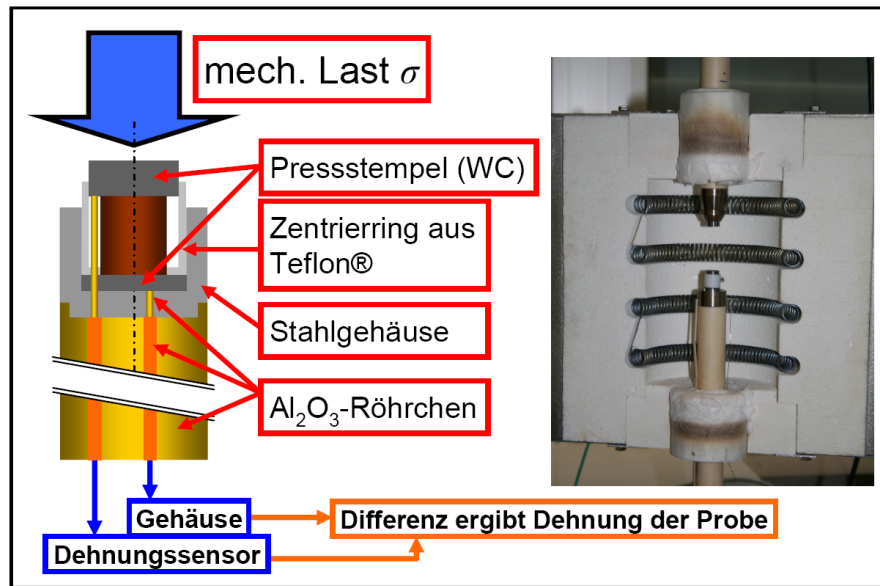


Abbildung 3.15: Aufbau zur Messung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei Temperaturen bis 250 °C

die Dehnung der Probe. Der Dehnungssensor war mit einer Messbrücke<sup>61</sup> verbunden, über die das Programm die Dehnungsdaten auslesen konnte. Über die Wolframkarbid-Presstempel und das Stahlgehäuse war es möglich, die Proben auch elektrisch zu kontaktieren. Das Materialverhalten bei uniaxialer Belastung wurde an ungepolten Proben unter kurzgeschlossenen Elektroden durchgeführt.

Bevor die erste Probe gemessen werden konnte, war eine Nullmessung des Systems nötig, bei der die mechanische Belastung ohne Probe durchgeführt wurde. Diese ermöglichte es, die Beiträge des Messaufbaus aus der Dehnung heraus zu rechnen. Die Nullmessung des Systems war für jede Temperatur durchzuführen, da sich die Beiträge aufgrund von sich verändernden E-Moduli ebenfalls ändern. Gemessen wurden die Systembeiträge bei Raumtemperatur, 100 °C und 200 °C. Nach Abschluss der Nullmessung folgte die Messung der Proben. Die Proben wurden zu Beginn der Messung mit einer kleinen Vorlast (ca. 100 N) belastet, von der aus die Messung gestartet wurde. Für den Fall einer Hochtemperaturmessung wurde die Maschine so eingestellt, dass sie die Kraft beim Aufheizen konstant hielt und so die thermische Ausdehnung kompensiert. Die Aufheizrate betrug in jedem Fall ca. 2 °C/min, wobei der Ofen nach Erreichen der Zieltemperatur noch eine halbe Stunde dort gehalten wurde, um das System ins thermische Gleichgewicht zu bringen. Anschließend wurde dann die Belastung gestartet. Dabei wurden alle Proben mit einer Lastrate von -100 N/s ( $\approx$ -3,7 MPa/s) bis auf eine Maximallast von -10317 N ( $\approx$ -380 MPa) belastet und anschließend mit der gleichen Rate entlastet.

Um den Einfluss der Tetragonalität auf das mechanisch induzierte Domänenschalten besser zu verstehen, wurden Messungen ähnlich den in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Untersuchungen zur Energiedissipation ebenfalls für die mechanische Belastung durchgeführt. Dazu wurden die zuvor gemessenen Zylinderproben oberhalb der Curie-Temperatur depolarisiert und erneut bei verschiedenen Belastungen gemessen. Die Proben wurden, ausgehend von der Vorlast, mit einer

<sup>61</sup>Hottinger Baldwin Messtechnik, AB22A

Rate von -100 N/s auf eine Last von -1000 N ( $\approx -37$  MPa) belastet und wieder mit der gleichen Rate bis zur Vorlast entlastet. Direkt im Anschluss wurde die Belastung wiederholt, wobei die maximale Last diesmal -2000 N betrug. Dies wurde mit -3000 N, -4000 N, ..., -9000 N und -10317 N wiederholt. Über Integration der Dehnung über der mechanischen Spannung kann die dissipierte Energie  $G_M$  für jeden Zyklus gemäß Gleichung 3.20 errechnet werden. Entsprechend den elektrischen Messungen fanden diese Messungen ebenfalls nur an Zusammensetzungen mit 5, 7,5, 10, 15, 20 und 30 at% Lanthan statt. Aus Reproduzierbarkeitsmessungen an PZT wurde der Fehler in den uniaxialen Belastungstests zu 5 % abgeschätzt [157].

$$G_M = \int \sigma d\epsilon \quad (3.20)$$

Neben der dissipierten Energie, lassen sich aus den resultierenden Spannungs-Dehnungskurven auch die remanente Dehnung  $\epsilon_r$ , die maximale Dehnung  $\epsilon_{max}$ , der Dehnungsverlust durch Zurückschalten<sup>62</sup> ( $\epsilon_r^{el} - \epsilon_r$ ) und die Koerzitivspannung  $\sigma_c$  ermitteln. Des Weiteren sind die elastischen Konstanten der unbelasteten Probe  $E_{init}$  und der voll belasteten Probe  $E_{Last}$  über die Spannungs-Dehnungskurven zugänglich. Abbildung 3.16 zeigt exemplarisch eine Spannungs-Dehnungskurve und illustriert, wie diese Werte aus diesen Kurven ermittelt werden können.

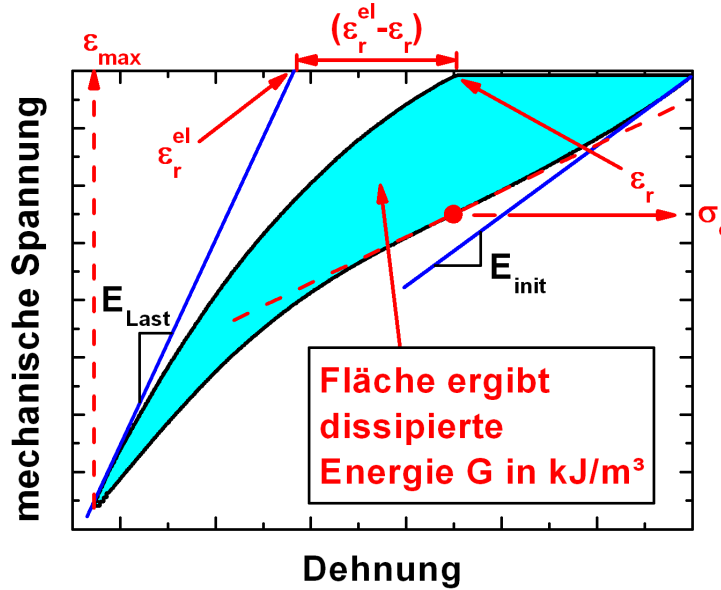


Abbildung 3.16: Erklärung der aus der Spannungs-Dehnungs-Kurve extrahierten Werte.

<sup>62</sup>wird im Laufe der Arbeit auch als Rückschaltdehnung bezeichnet

# Kapitel 4

## Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse gezeigt. Dabei wird der Fokus zunächst auf Ergebnisse aus Untersuchungen der Kristallstruktur und der Mikrostruktur gelenkt. Anschließend wird das Hauptaugenmerk auf die Auswirkungen des  $c/a$ -Verhältnisses auf die Eigenschaften von BF-PT verlagert, da dies den Schwerpunkt der Arbeit darstellt. Des weiteren werden Ergebnisse von *in situ* Strukturuntersuchungen gezeigt und sollen Rückschlüsse auf die im Material ablaufenden Mechanismen in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung ermöglichen. Abschließend werden auch die Temperatureinflüsse betrachtet, um das Verständnis der im Material ablaufenden Mechanismen weiter zu verbessern.

### 4.1 Kristallstruktur und Mikrostruktur von Lanthan-dotiertem BF-PT

Aus den in Abbildung 4.1-4.3 gezeigten Ergebnissen der röntgenographischen Experimente lässt sich erkennen, dass die hergestellten Zusammensetzungen der Volumen-MPB sowohl rhomboedrische als auch tetragonale Struktur besitzen. Die hergestellten Materialien sind weitestgehend phasenrein. Es lassen sich bei den kalzinierten Pulvern und bei den Volumenproben schwache Fremdphasenreflexe zwischen  $2\theta = 25^\circ$  und  $2\theta = 30^\circ$  (bei  $2\theta \approx 2,5^\circ$  für die Synchrotronmessungen) ausmachen. Diese können nicht reagiertem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  zugesprochen werden, da sich deren Intensität nach dem Sintern verringert oder die Reflexe ganz verschwinden.

In allen Diffraktogrammen ist anhand der  $\{100\}_{R/T}$ -Reflexintensitäten erkennbar, dass mit zunehmendem Lanthangehalt die tetragonale Verzerrung abnimmt. Dies wurde bereits in der Literatur beschrieben [24; 108; 111; 112]. Es fällt allerdings auf, dass die kalzinierten Pulver eine höhere Tetragonalität zeigen als die gesinterten Proben. Dies ist besonders gut bei den hoch dotierten Proben mit Lanthandotierungen von über 7,5 at% zu beobachten (vergleiche Abbildung 4.1 und 4.2). Die Aufspaltung der  $\{100\}_T$ -Reflexe der tetragonalen Phase ist bei den kalzinierten Pulvern höher als bei den Volumenproben.



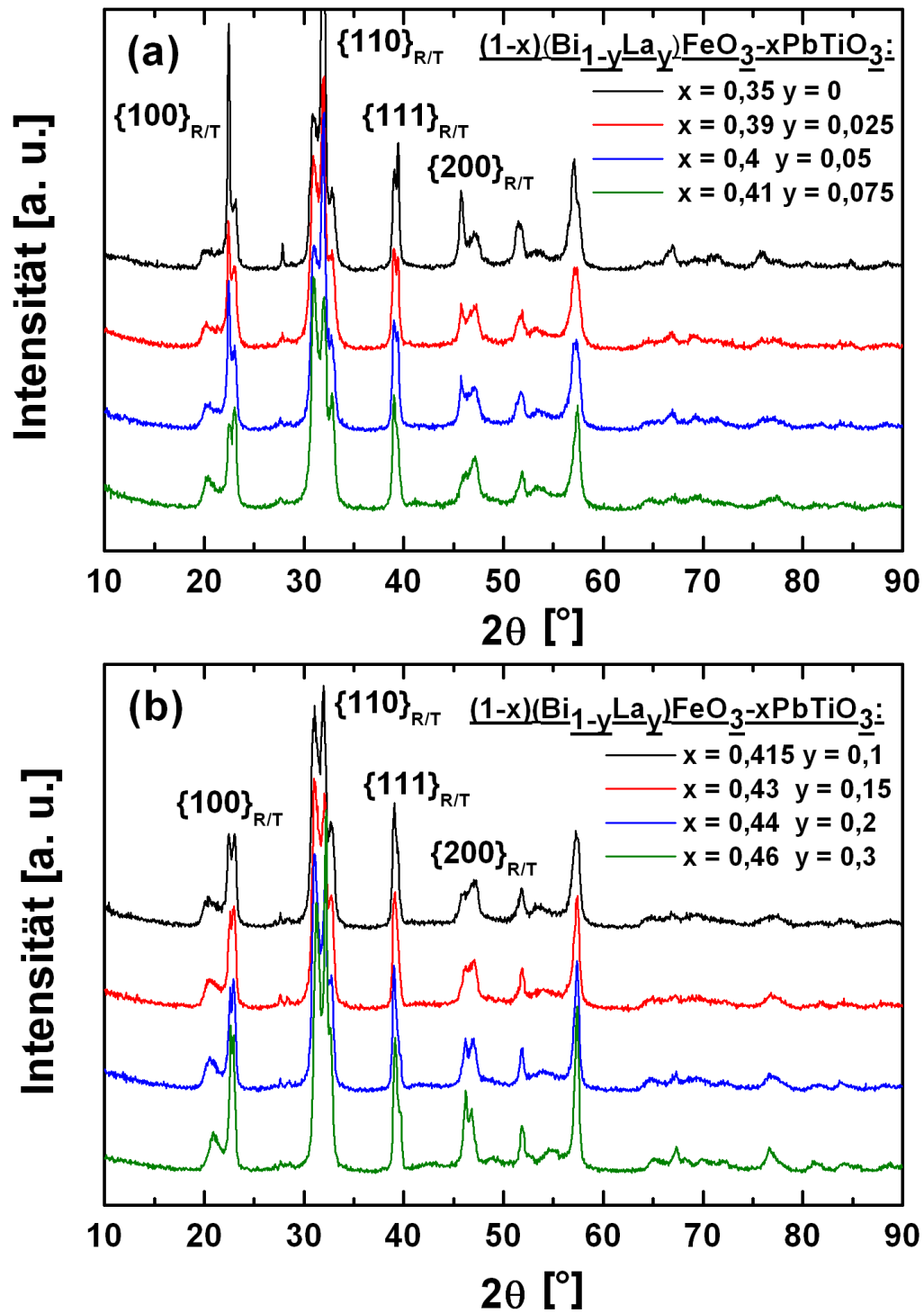


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramme der kalziierten Pulver der Volumen-MPB-Zusammensetzungen, gemessen am D8 des Fachgebiets Strukturforschung

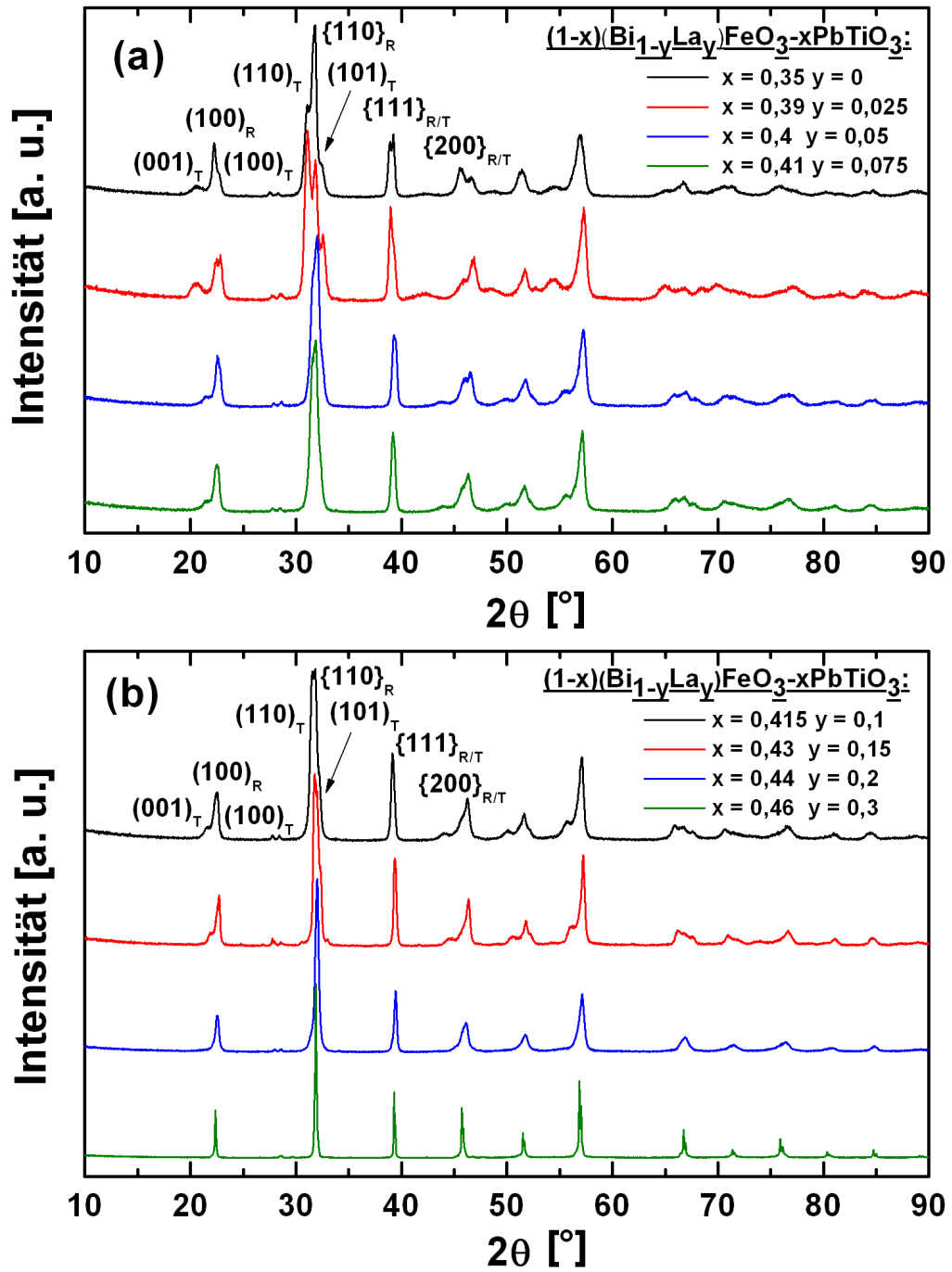


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramme von gesinterten Proben der Volumen-MPB-Zusammensetzungen, gemessen am D5000 des Fachgebiets Nanomaterialien

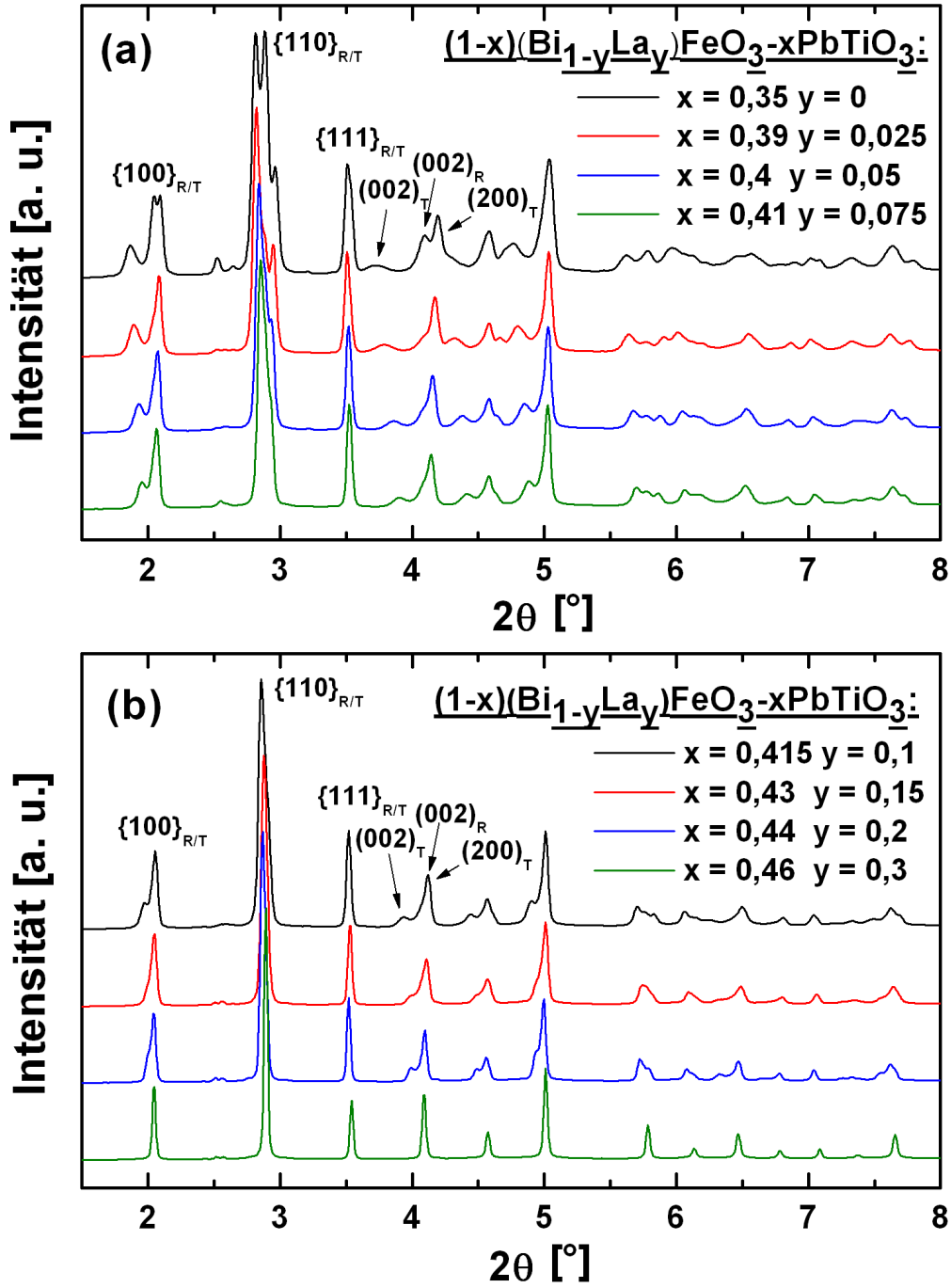


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramme gemessen am Messplatz ID15 der European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble. Diese Messungen wurden von der Gruppe um Professor Andrew Bell an gesinterten Pellets der Volumen-MPB durchgeführt.

Um aus den Diffraktogrammen der Volumenproben die Gitterparameter zu erhalten, wurde das Rietveld-Verfeinerungsprogramm GSAS verwendet. Die rhomboedrische Phase wurde im Rahmen der Verfeinerung als R3c und die tetragonale Phase als P4mm angepasst. Ein Ergebnis dieser Rietveld-Verfeinerungen ist exemplarisch in Abbildung 4.4 gezeigt. Dabei geben die von GSAS ausgegebenen Parameter wRp, Rp, Dwd und  $\chi^2$  die Qualität der Verfeinerung, und somit auch die Qualität der Gitterparameter, wider [134; 135; 158]. Alle übrigen Verfeinerungen sind im Anhang A aufgelistet. Es ist anhand der Differenzkurve zu sehen, dass die errechnete

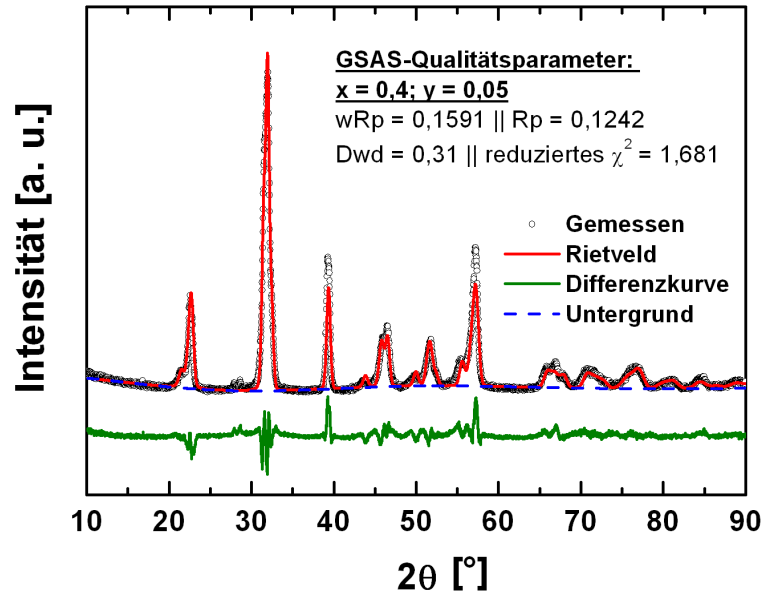


Abbildung 4.4: Rietveld-Verfeinerung eines bei Raumtemperatur gemessenen Diffraktogramms der Zusammensetzung  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$  (Volumenprobe)

Kurve nur geringfügig von den gemessenen Daten abweicht. Dies wird ebenfalls durch das niedrige reduzierte  $\chi^2$  gezeigt, welches für eine gute Verfeinerung im Bereich von 1 liegen sollte. Während die tetragonalen Gitterparameter direkt aus GSAS extrahiert werden können, müssen die Gitterparameter der rhomboedrischen Einheitszelle aus den von GSAS ausgegebenen Daten errechnet werden. Dies begründet sich darin, dass GSAS die rhomboedrischen Gitterparameter im hexagonalen System als  $a_H$  und  $c_H$  ausgibt. Die Gitterparameter  $a_r$  und  $\alpha_r$  (R3c) ergeben sich über in der Literatur beschriebene Beziehungen gemäß den Gleichungen 4.1-4.3 [136; 159; 160]

$$a_r = \sqrt{\left(\frac{2a_H}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{c_H}{3}\right)^2} / 2 \quad (4.1)$$

$$1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha = \frac{36r}{\left(4 + \frac{r}{3}\right)^3} \quad (4.2)$$

$$\text{mit } r = \frac{c_H}{a_H} \quad (4.3)$$

Die aus diesen Verfeinerungen ermittelten Gitterparameter sind in Abbildung 4.5 (a) und (b) als Funktion der Lanthankonzentration gezeigt. Die rhomboedrische Verzerrung  $\delta_R$  und die tetragonale Verzerrung  $c/a$  wurden gemäß Uchida und Ikeda [161] ermittelt, wobei die rhomboedrische Verzerrung  $\delta_R$  dabei dem Vergleich zur tetragonalen Verzerrung dient. Sie lässt sich gemäß Gleichung 4.4 errechnen, wobei  $d_{111}^R$  und  $d_{-111}^R$  der Netzebenenabstand der rhomboedrischen (111)-, bzw. (-111)-Ebene ist.

$$\delta_R = \frac{9}{8} \cdot \left( \frac{d_{111}^R}{d_{-111}^R} - 1 \right) \quad (4.4)$$

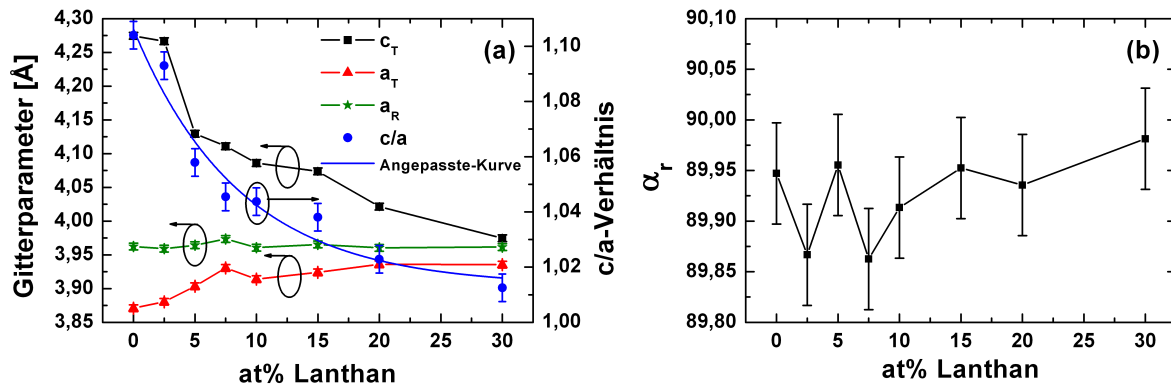


Abbildung 4.5: Gitterparameter  $a_T$  und  $c_T$  der tetragonalen Phase und  $a_R$  der rhomboedrischen Phase aus den Röntgendaten der Volumen-MPB-Proben als Funktion des Lanthangehaltes (a), und rhomboedrischer Winkel  $\alpha_r$  als Funktion der Lanthandotierung (b). Ebenfalls gezeigt ist die Entwicklung des  $c/a$ -Verhältnisses mit Variation des Lanthangehalts.

Es ist zu sehen, dass mit zunehmender Lanthandotierung das  $c/a$ -Verhältnis von BF-PT abnimmt. Dabei verkleinert sich die  $c$ -Achse, während sich die  $a$ -Achse der tetragonalen Einheitszelle vergrößert. Um den Trend des  $c/a$ -Verhältnisses über dem Lanthangehalt besser sichtbar zu machen, wurde der Verlauf exponentiell angepasst. Die rhomboedrische Einheitszelle zeigt währenddessen keinerlei Abhängigkeit des Gitterparameters  $a_R$  von der Lanthankonzentration. Der Winkel der rhomboedrischen Verzerrung zeigt als Trend nur einen leichten Anstieg mit der Lanthandotierung von  $89,85^\circ$  auf  $89,975^\circ$ . Das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle, das in Abbildung 4.6 über dem Lanthangehalt aufgetragen ist, ist ebenfalls unabhängig vom Lanthangehalt und schwankt zwischen  $62$  und  $63 \text{ \AA}^3$ . Im Gegensatz dazu nimmt das Volumen der tetragonalen Zelle mit zunehmender Lanthandotierung stetig ab. Bei Betrachtung der rhomboedrischen Verzerrung, die in Abbildung 4.7 zu sehen ist, zeigt sich, dass auch hier kein Trend bezüglich der Lanthandotierung erkennbar ist. Ihr Wert schwankt zwischen  $0.03$  und  $0.42 \text{ \%}$ , während sich die Verzerrung der tetragonalen Zelle je nach Lanthandotierung zwischen  $10$  und  $1 \text{ \%}$  bewegt.

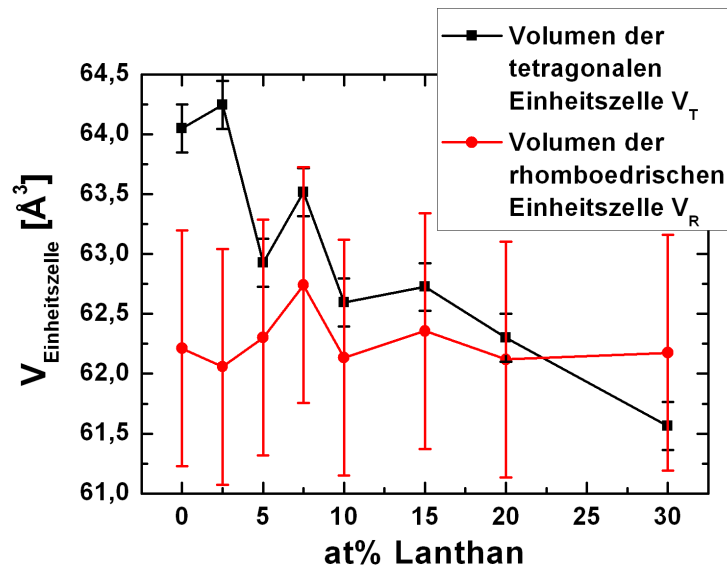


Abbildung 4.6: Volumen der tetragonalen Phase  $V_T$  und der rhomboedrischen Phase  $V_R$  als Funktion des Lanthangehalts.

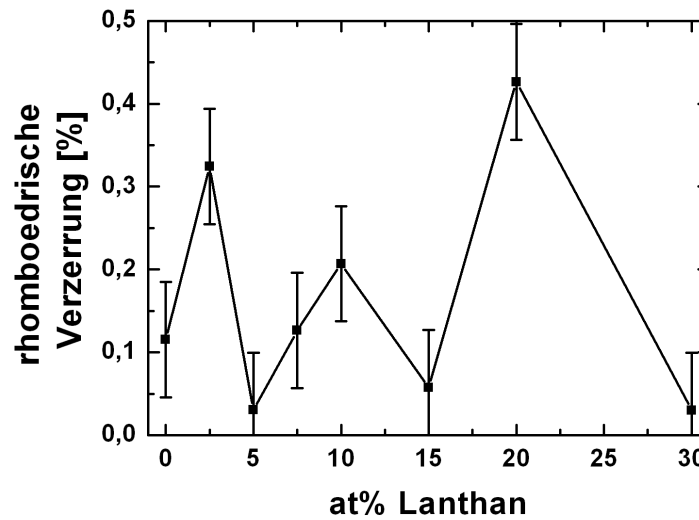


Abbildung 4.7: Rhomboedrische Verzerrung als Funktion des Lanthangehalts.

Elektronenmikroskopische Mikrostrukturaufnahmen der thermisch geätzten Oberflächen sind in den Abbildungen 4.8 und 4.9 gezeigt, wobei die mit Hilfe des Programms „Lince“ ermittelten Korngrößen in Tabelle 4.1 gelistet sind. In dieser Tabelle sind ebenfalls die gemessenen relativen Dichten enthalten. Die gesinterten BF-PT-Proben erreichen Dichten von 95 bis 97 %, was auch durch die Elektronenmikroskopaufnahmen bestätigt wird. Auf diesen Aufnahmen sind nach dem Sintern immer noch einige Makroporen sichtbar. Die Korngröße variiert von

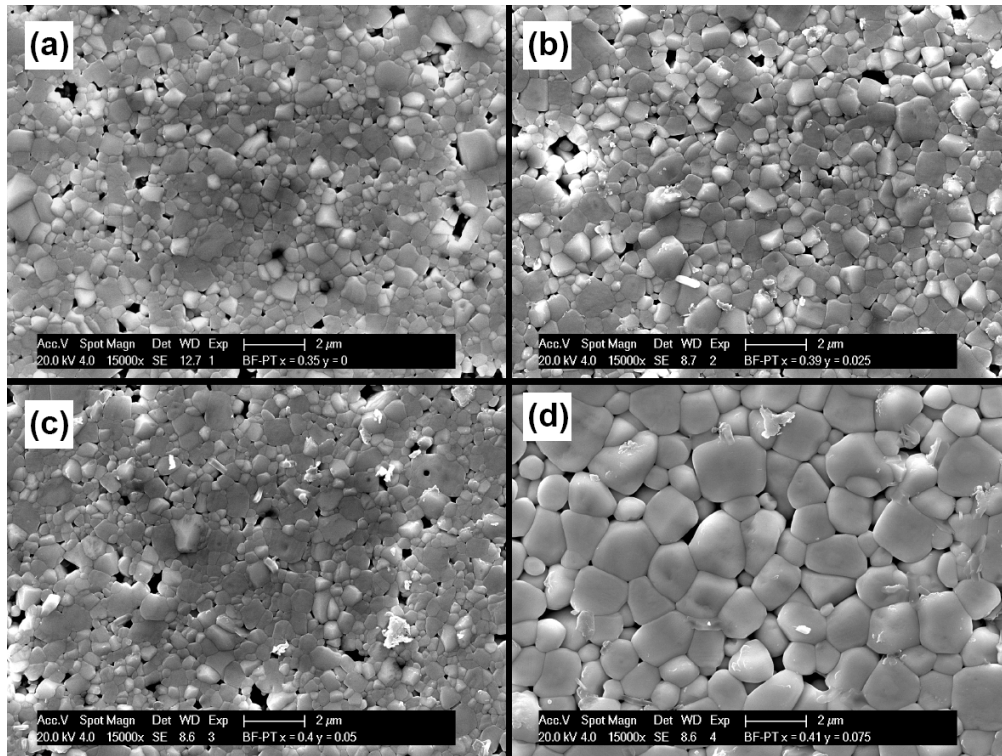


Abbildung 4.8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  mit  $y = 0$  (a),  $y = 0,025$  (b),  $y = 0,05$  (c) und  $y = 0,075$  (d)

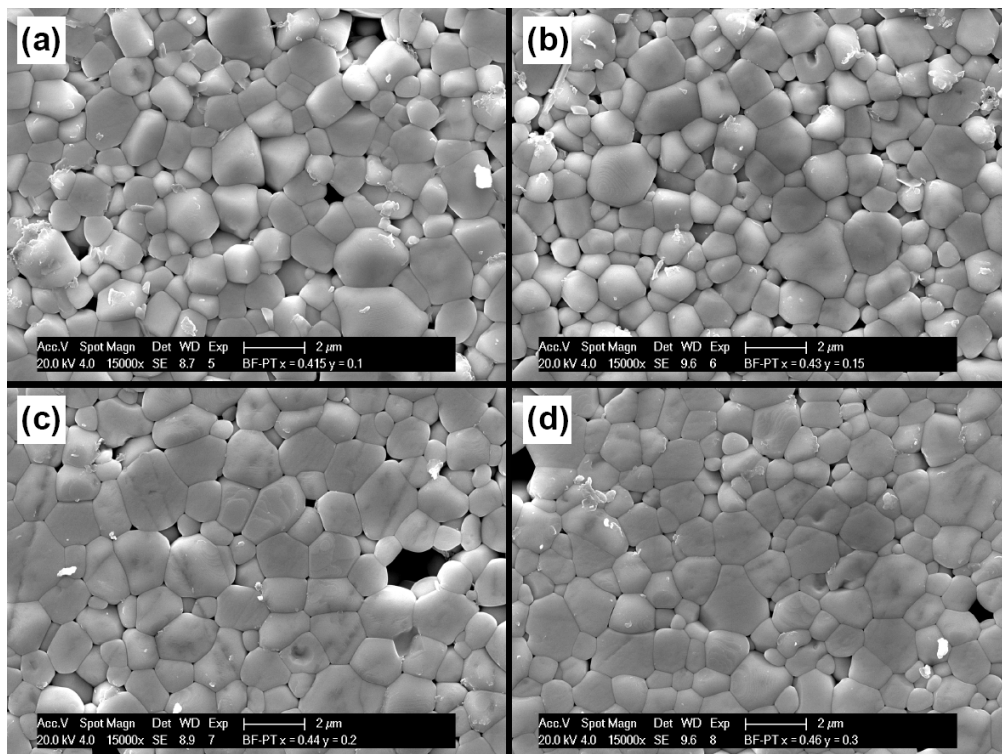


Abbildung 4.9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  mit  $y = 0,10$  (a),  $y = 0,15$  (b),  $y = 0,2$  (c) und  $y = 0,3$  (d)

0,8  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,21 \mu\text{m}$ ) bis 1,89  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,39 \mu\text{m}$ ) zwischen den Proben, wobei auch innerhalb der Proben eine recht breite Korngrößenverteilung festgestellt werden kann. Desweiteren existiert ein Sprung in der Korngröße ab einer Lanthankonzentration von 7,5 at%. Dabei erhöht sich die mittlere Korngröße von 0,93  $\mu\text{m}$  auf 1,62  $\mu\text{m}$ .

Tabelle 4.1: Dichten und Korngrößen der Volumen-MPB des Materialsystems  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$

xPbTiO <sub>3</sub>	y La	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Relative Dichte
0,35	0	0,8 ( $\pm 0,21$ )	96 % ( $\pm 0,5$ %)
0,39	0,025	1,14 ( $\pm 0,24$ )	97 % ( $\pm 0,5$ %)
0,4	0,05	0,84 ( $\pm 0,24$ )	94 % ( $\pm 0,5$ %)
0,41	0,075	1,67 ( $\pm 0,2$ )	95 % ( $\pm 0,5$ %)
0,415	0,1	1,65 ( $\pm 0,21$ )	95 % ( $\pm 0,5$ %)
0,43	0,15	1,39 ( $\pm 0,34$ )	96 % ( $\pm 0,5$ %)
0,44	0,2	1,89 ( $\pm 0,39$ )	95 % ( $\pm 0,5$ %)
0,46	0,3	1,5 ( $\pm 0,29$ )	97 % ( $\pm 0,5$ %)

## 4.2 Einfluss der Zusammensetzung auf Kristallstruktur und piezoelektrische Eigenschaften

Wie schon in Kapitel 3.1.1 des Experimentalteils angesprochen, ist die Struktur im Volumen von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  nicht die gleiche wie im kalzinierten Pulver. Es hängt stark von der Vorbehandlung des Materials ab, welche Struktur das Material zeigt. Dies ist in den Abbildungen 4.10 und 4.11 für die Zusammensetzungen  $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{PbTiO}_3$  und  $0,65\text{BiFeO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$  gezeigt. Für die Zusammensetzung der Pulver-MPB ist zu sehen, dass das kalzinierte Pulver sowohl tetragonale als auch rhomboedrische Kristallstrukturen aufweist. Nach dem Sintern sind die Reflexe der tetragonalen Struktur verschwunden und die Probe erscheint rein rhomboedrisch. Wird die desintegrierte Probe bzw. das Pulverbett betrachtet, so sind wieder Reflexe beider Kristallstrukturen sichtbar. Auffallend ist allerdings die Änderung der Halbwertsbreite (FWHM) der tetragonalen Reflexe, welche im Falle der desintegrierten Probe deutlich geringer ausfällt als beim kalzinierten Pulver. Es ist auch zu sehen, dass nach dem Sintern das Pulverbett einen scheinbar höheren Anteil an tetragonaler Phase besitzt als das kalzinierte Pulver, da sich die relativen Intensitäten der  $\{110\}_{R/T}$ -Reflexe nach dem Sintern stark ändern. Das Pulverbett selbst zeigt keine Fremdphasenreflexe, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass das Pulverbett repräsentativ für eine desintegrierte Probe ist. Würden Fremdphasenreflexe auftreten, so wäre dies ein Indiz für Verluste von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO}$ , was eine veränderte Stöchiometrie zur Folge hätte.

Durch eine Erhöhung der  $\text{PbTiO}_3$ -Konzentration um 5 mol% kann erreicht werden, dass auch im gesinterten Zustand das Material noch rhomboedrisch und tetragonal gemischte Struk-



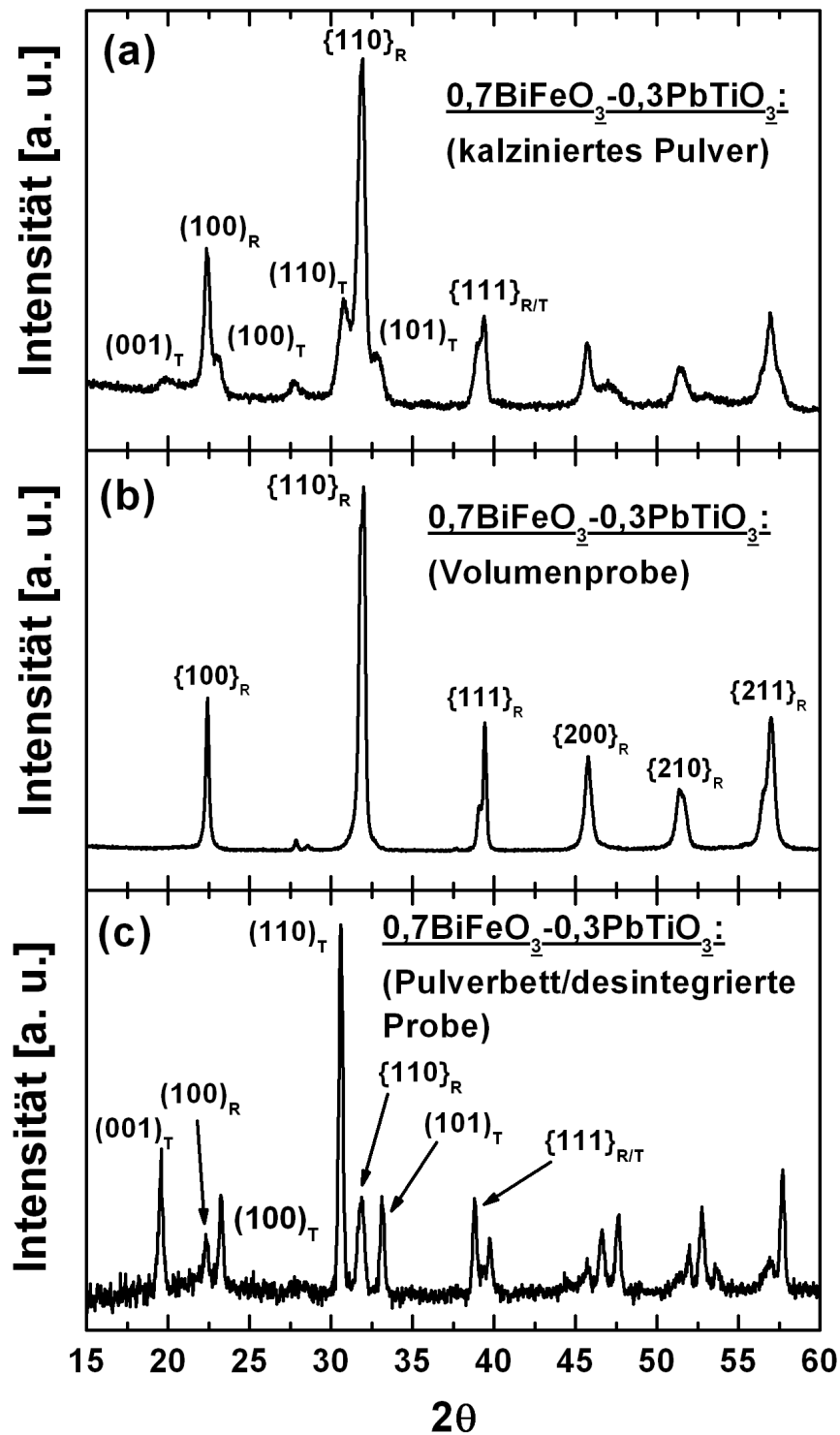


Abbildung 4.10: Kristallographisch verschiedene Zustände der Zusammensetzung  $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt ist das kalzinierte Pulver (a), die gesinterte Probe (b) und das zur desintegrierten Probe äquivalente Pulverbett(c).

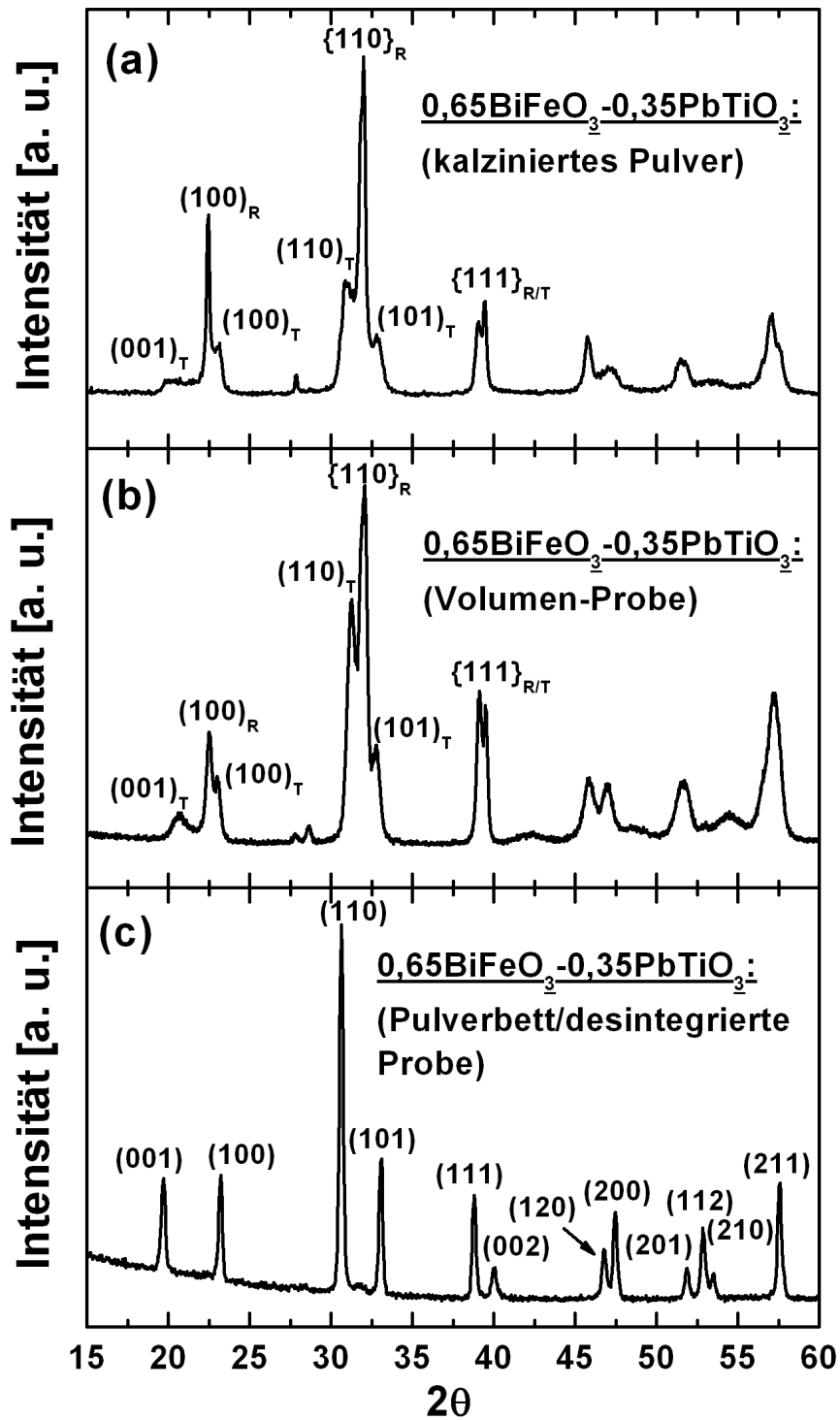


Abbildung 4.11: Kristallographisch verschiedene Zustände der Zusammensetzung  $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt ist das kalzinierte Pulver (a), die gesinterte Probe (b) und das zur desintegrierten Probe äquivalente Pulverbett(c).

tur besitzt (siehe Abbildung 4.11), wobei das kalzinierte Pulver weiterhin beide Strukturen zeigt. Die Erhöhung des  $\text{PbTiO}_3$ -Gehalts hat allerdings zur Folge, dass die desintegrierte Probe (bzw. das Pulverbett) rein tetragonale Struktur besitzt (Abb. 4.11 (c)). Auch hier sind im Diffraktogramm der desintegrierten Probe die Halbwertsbreiten der tetragonalen Phase reduziert im Vergleich zu den Halbwertsbreiten des kalzinierten und gesinterten BF-PT. Um auch in allen anderen Zusammensetzungen eine strukturelle Mischung aus rhomboedrischer und tetragonaler Phase zu erreichen, ist es nötig, den Bleititanatgehalt in diesen Zusammensetzungen ebenfalls zu erhöhen. Dabei ist die nötige Erhöhung abhängig vom jeweiligen Lanthangehalt. Die Positionen der Pulver-MPB und der Volumen-MPB sind in Abbildung 4.12 für alle Lanthangehalte dargestellt. Gezeigt ist die jeweilig notwendige  $\text{PbTiO}_3$ -Konzentration ( $x_{\text{PT}}$ ), die bei einer entsprechenden Lanthandotierung ( $y_{\text{La}}$ ) eine gemischte Struktur in  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ergibt. Dabei ist zu sehen, dass bei niedrigen Lanthandotierungen

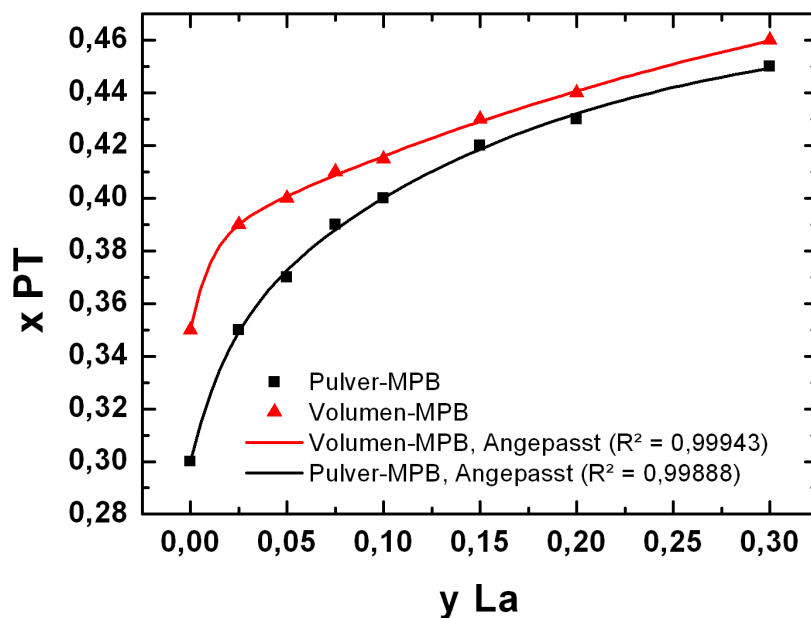


Abbildung 4.12: Position der MPB in  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  als Funktion des Lanthangehaltes für Zusammensetzungen der Pulver-MPB und der Volumen-MPB. Dieser Graph zeigt die Menge an  $\text{PbTiO}_3$ , die nötig ist, um rhomboedrisch/tetragonale Struktur im Volumen, bzw. kalziniertem Pulver zu induzieren.

die Unterschiede zwischen der Bleititanatkonzentration der Pulver-MPB und der Volumen-MPB vergleichsweise groß sind. Diese Unterschiede nehmen mit zunehmender Lanthandotierung ab. D.h. es benötigt immer weniger zusätzliches  $\text{PbTiO}_3$ , um auch im Volumen der gesinterten Keramik eine Mischung aus rhomboedrischer und tetragonaler Phase zu induzieren. Die Entwicklung der Unterschiede in der  $\text{PbTiO}_3$ -Konzentration über der Lanthandotierung ist in Abbildung 4.13 zusammen mit der tetragonalen Verzerrung gezeigt. Der Verlauf des bereits in Abbildung 4.5 gezeigten  $c/a$ -Verhältnisses ist gleich der Abnahme des Unterschiedes zwischen der  $\text{PbTiO}_3$ -Konzentration von Pulver- und Volumen-MPB. Es handelt sich in beiden Fällen um einen exponentiellen Abfall. Der Unterschied im  $\text{PbTiO}_3$ -Gehalt lässt sich demnach direkt mit dem  $c/a$ -Verhältnis korrelieren.

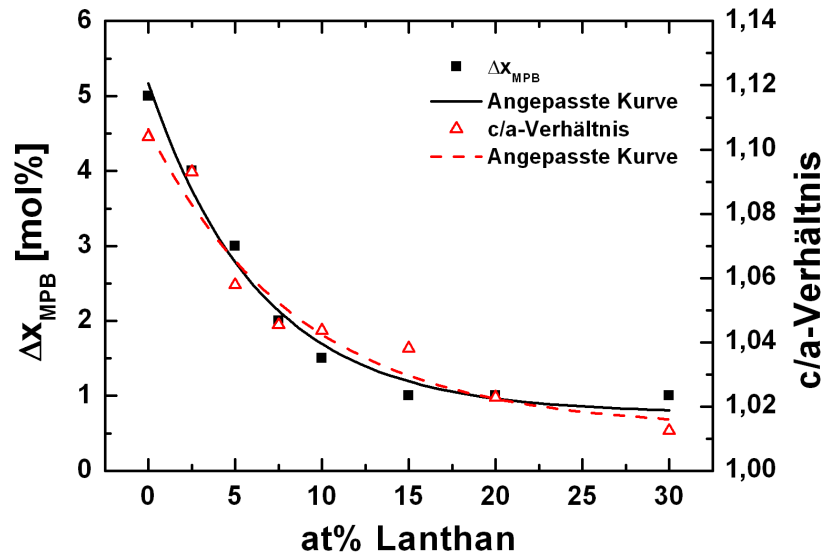


Abbildung 4.13: Differenz der Bleititanatkonzentrationen der Pulver- und Volumen-MPB als Funktion der Lanthandotierung, sowie das c/a-Verhältnis der Volumen-MPB-Zusammensetzungen als Funktion des Lanthangehaltes.

Um zu sehen, ob derartige strukturelle Änderungen auch Einfluss auf die Eigenschaften von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_{3-x}\text{PbTiO}_3$  haben, sind in Abbildung 4.14 der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33}$  und die remanente Polarisation in Abhängigkeit der Lanthankonzentration gezeigt. Diese

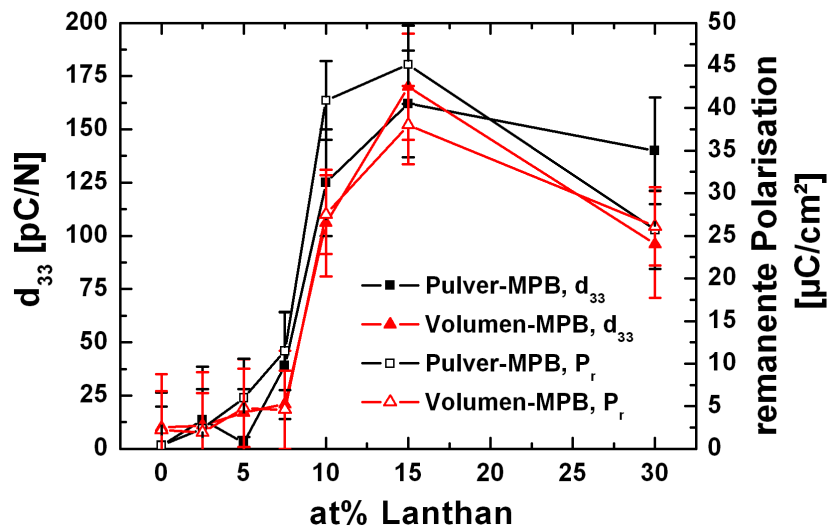


Abbildung 4.14: Die remanente Polarisation und der piezoelektrische Koeffizient als Funktion des Lanthangehaltes für die Zusammensetzungen der Pulver-MPB und der Volumen-MPB

Daten sind auch in Tabelle 4.2 aufgelistet, wobei zusätzlich der Großsignalwert des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{33}^\dagger$  (bei 8000 V/mm) und die negative Dehnung  $S_{\text{neg}}$  aufgeführt sind. Die negative Dehnung ergibt sich dabei aus der Differenz der minimalen Dehnung und der Dehnung bei Null-Feld. Es zeigt sich, dass es vom Gesichtspunkt der ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften keinen Unterschied macht, ob Volumen- oder Pulver-MPB-Zusammensetzungen betrachtet werden. Die Eigenschaften beider Stöchiometriegruppen wei-

chen nur minimal voneinander ab, wobei die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen der jeweiligen Messung liegen.

Tabelle 4.2: Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften der Volumen- (V) und der Pulver-MPB (P) als Funktion des Lanthangehalts. Aufgeführt sind die remanente Polarisation  $P_r$ , die maximale Polarisation  $P_{max}$ , das Kleinsignal- $d_{33}$ , das Großsignal- $d_{33}^\dagger$  und die negative Dehnung  $S_{neg}$

y Lanthan	$P_{max}$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]		$P_r$ [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]		$d_{33}$ [ $\text{pC}/\text{N}$ ]		$d_{33}^\dagger$ [ $\text{pm}/\text{V}$ ]		$S_{neg}$ [%]	
	P	V	P	V	P	V	P	V	P	V
0	1,5	5,7	0,4	2,2	1,5	10	0	11	0	0
2,5	9,5	5	5,98	1,95	13,5	11	15,4	6	0,004	0
5	4,3	9,6	2,4	4,8	3	17	9,4	29,4	0,009	0,0015
7,5	15,1	8,1	11,5	4,6	39	21	60	33	0,022	0,003
10	45,3	33,8	40,9	27,5	125	106	196	185	0,245	0,111
15	49,2	43,5	45,1	38	162	170	245	249	0,235	0,204
30	37,4	39,5	25,7	26,1	140	96	278	276	0,066	0,059

### 4.3 Piezoelektrische und ferroelektrische Eigenschaften als Funktion der tetragonalen Verzerrung

Bei den Untersuchungen zum Einfluss der tetragonalen Verzerrung auf das ferroelektrische bzw. piezoelektrische Verhalten von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$  zeigte sich, dass die Tetragonalität des betrachteten Systems einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials hat. Um dies zu beschreiben, werden zunächst die bei den Großsignalmessungen erfassten Polarisations- und Dehnungshysteresen betrachtet. Diese sind in den Abbildungen 4.15, 4.16 und 4.17 gezeigt.

Aus den Polarisationshysteresen in Abbildung 4.15 lässt sich erkennen, dass bis zu einer Dotierung von 7,5 at% Lanthan keine gesättigten Polarisationskurven erreicht werden und die maximale sowie die remanente Polarisation vergleichsweise klein bleiben. Obwohl eine Feldstärke von 8 kV/mm an die Proben angelegt wurde, ist erst ab einer Lanthandotierung von 10 at% der Ansatz einer Sättigung erkennbar. Dabei steigen auch die remanente und maximale Polarisation ab einer Lanthankonzentration von 10 at% sprunghaft an. Mit Erhöhung des Lanthangehalts erhöht sich bis zu einer Dotierkonzentration von 20 at% Lanthan die maximale und remanente Polarisation. Für eine Dotierung von 30 % ändert sich jedoch dieses Verhalten. Die Polarisationshysterese ändert ihre Form (siehe Abbildung 4.15 (b)) und die erreichbare remanente und maximale Polarisation gehen zurück. In Abbildung 4.15 (b) lässt sich zudem erkennen, dass mit zunehmender Lanthandotierung das Koerzitivfeld von BF-PT abnimmt. Aus den Polarisationshysteresen ergeben sich für die hochdotierten BF-PT-Keramiken Koerzitivfelder  $E_c$  von 4800 V/mm (10 at% Lanthan), 3730 V/mm (15 at% Lanthan), 2900 V/mm (20 at% Lanthan) und 1900 V/mm (30 at% Lanthan). Eine solche Aussage kann für die nied-

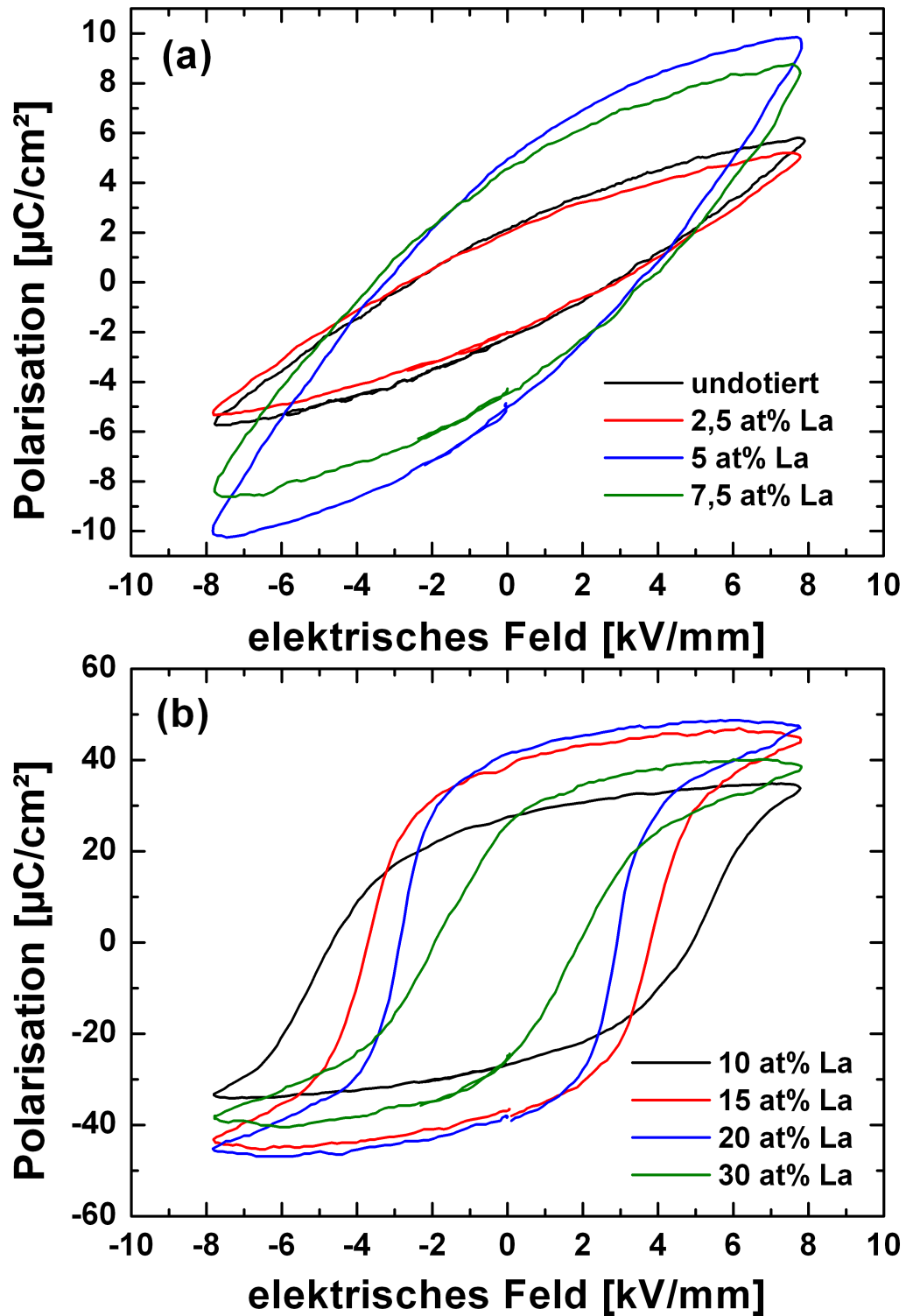


Abbildung 4.15: Polarisationshysteresen der Volumen-MPB-Zusammensetzungen gemessen an Proben mit 0-7,5 at% Lanthan (a) und 10-30 at% Lanthan (b).

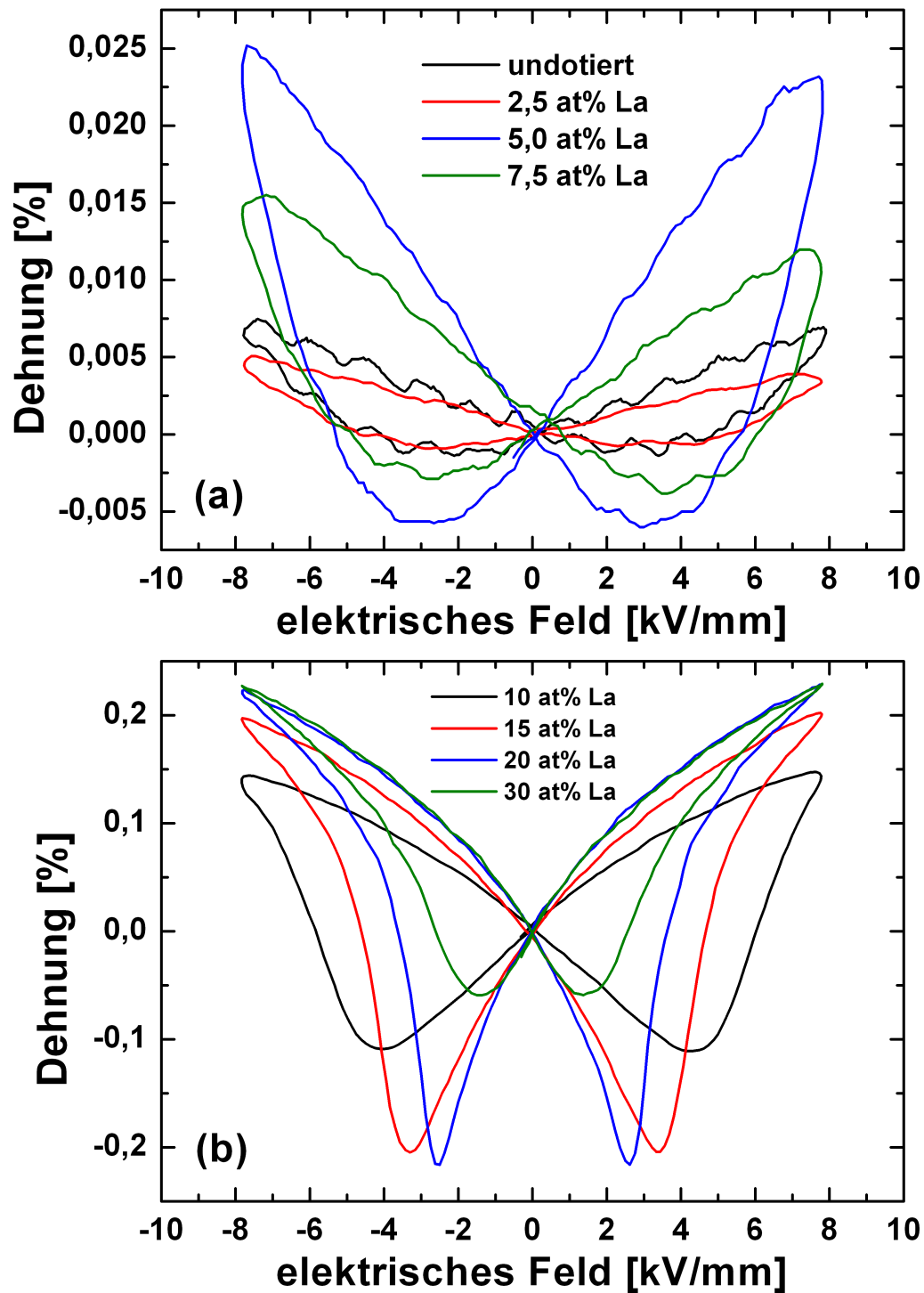


Abbildung 4.16: Dehnungshysteresen der Volumen-MPB-Zusammensetzungen gemessen an Proben mit 0-7,5 at% Lanthan (a) und 10-30 at% Lanthan (b).

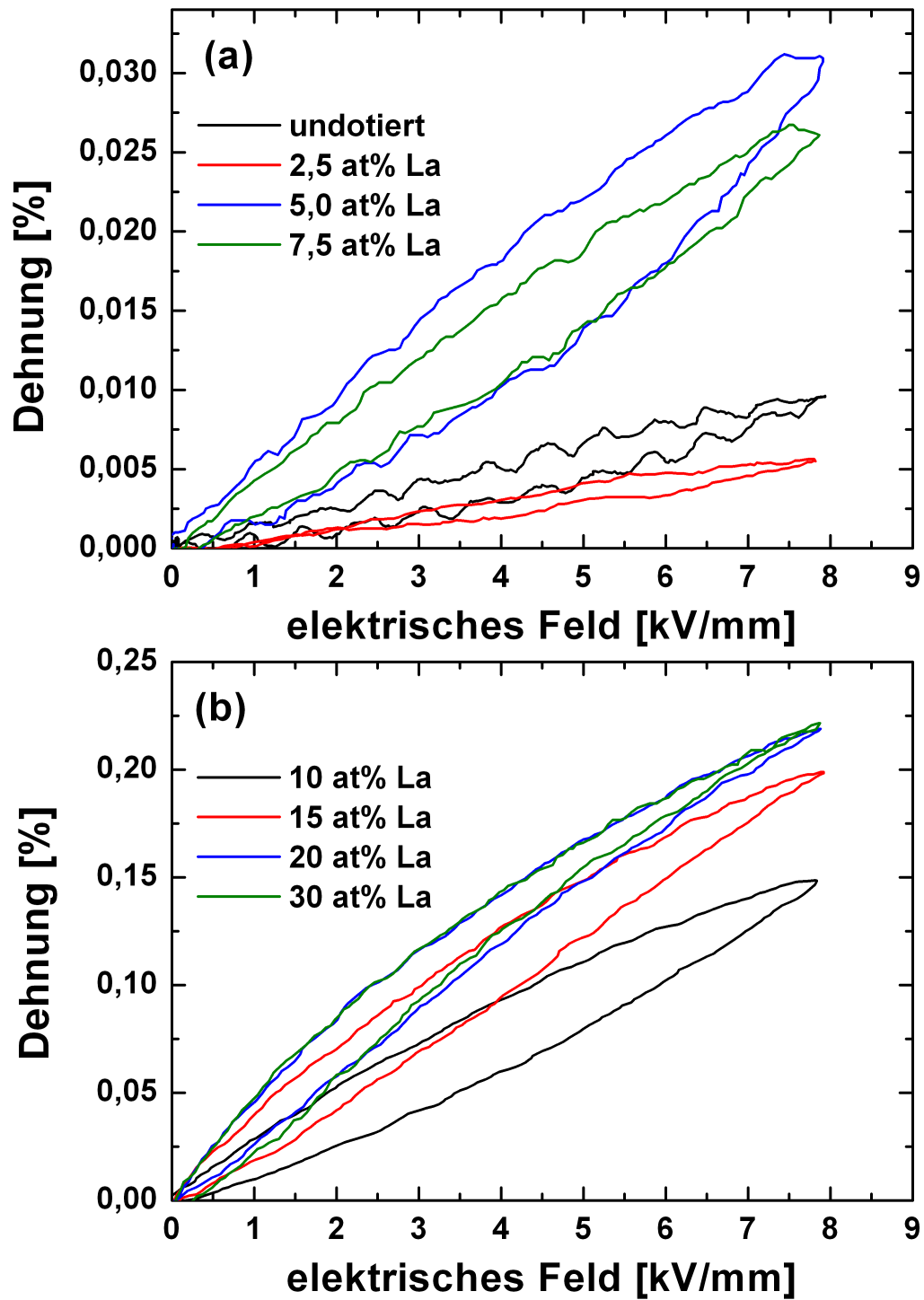


Abbildung 4.17: Unipolare Dehnungshysteresen der Volumen-MPB-Zusammensetzungen gemessen an Proben mit 0-7,5 at% Lanthan (a) und 10-30 at% Lanthan (b).



rigdotierten Proben nicht getroffen werden, da eine Bestimmung des Koerzitivfeldes aufgrund der nicht gesättigten Polarisationshysteresen nicht möglich ist.

Ein zu den Polarisationshysteresen vergleichbares Verhalten ist ebenfalls in den bipolaren und unipolaren Dehnungshysteresen erkennbar. Diese Daten sind in Abbildung 4.16 und 4.17 gezeigt. Nur wenig Dehnung lässt sich in den mit 0 - 7,5 at% Lanthan dotierten Materialien mit 8 kV/mm erzielen (Abb. 4.16 (a) und 4.17 (a)). Die Hysteresen dieser Zusammensetzungen besitzen eine eher runde, nicht gut ausgebildete Form mit wenig positiver und negativer Dehnung. Ab einer Zusammensetzung von 10 at% steigt die maximal erreichbare Dehnung von ca. 0,025 % (7,5 at%) auf ca. 0,15 % (10 at%) an. Der Anstieg in der maximalen Dehnung setzt sich bis zu einer Dotierung von 30 at% fort. Allerdings findet für eine Dotierkonzentration von 30 at% Lanthan ein deutlicher Rückgang in der negativen Dehnung statt. Das Verhalten der unipolaren Dehnung gleicht dem Verhalten der bipolaren Hysteresen und zeigt bis zur höchsten Dotierkonzentration eine Zunahme in der maximalen Dehnung.

Die Abbildungen 4.18 und 4.19 machen das Materialverhalten in den Polarisations- und Dehnungshysteresen besser sichtbar und zeigen die remanente und maximale Polarisation sowie die bipolare und unipolare Dehnung in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung. Die Zahlen an den Datenpunkten geben dabei die jeweilige Lanthankonzentration in at% an. Für  $c/a$ -Verhältnisse von 1.1 bis 1.045 werden nur geringe Polarisationen erzeugt, während für Werte von  $c/a < 1,045$  die remanente und maximale Polarisation sprunghaft ansteigt. Wird das  $c/a$ -Verhältnis weiter reduziert, so steigen die Werte weiter an, bis ein  $c/a$ -Verhältnis von ca. 1.02, bzw. eine Lanthankonzentration von 20 at% erreicht ist. Wird das Material höher dotiert, reduziert das die remanente und maximale Polarisation wieder.

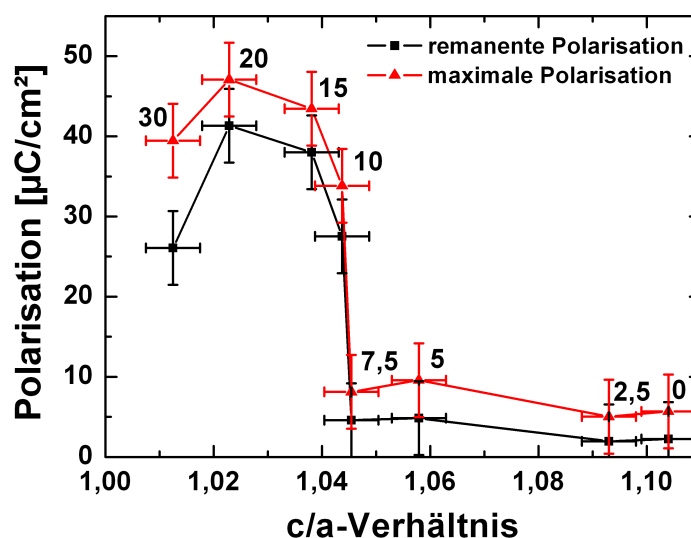


Abbildung 4.18: Remanente und maximale Polarisation als Funktion von  $c/a$ .

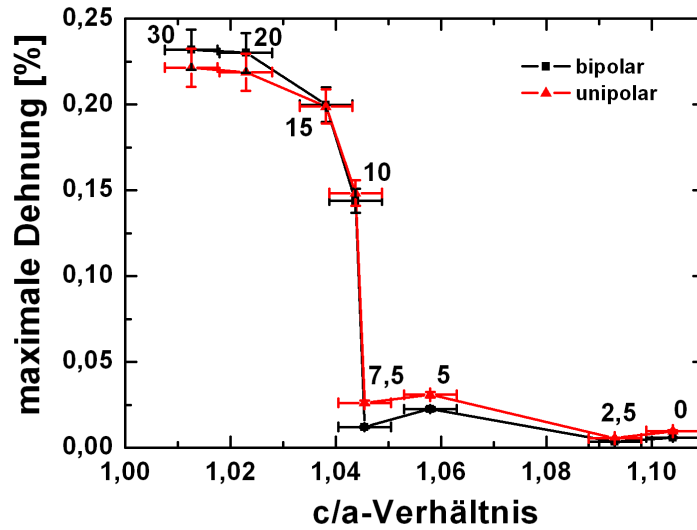


Abbildung 4.19: Maximale Dehnung aus den unipolaren und bipolaren Dehnungshysteresen als Funktion von  $c/a$ .

Der in den Polarisationshysteresen gefundene sprunghafte Anstieg in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung ist ebenfalls für die unipolare und bipolare maximale Dehnung sichtbar. Das Verhalten in Abbildung 4.19 ist im Prinzip gleich dem Verhalten in Abbildung 4.18. Der einzige Unterschied liegt im Verhalten der höchstdotierten Probe. Diese zeigt in der maximalen Dehnung bei Reduzierung des  $c/a$ -Verhältnisses von 1.02 (20 at%) auf 1.01 (30 at%) einen gleichbleibend hohen Wert von ca. 0,23 %.

Die remanente Dehnung  $S_r$ , die in Abbildung 4.20 gezeigt ist, wurde aus den Neukurven ermittelt, die sich bei der Messung der Energiedissipation ergaben. Daher fehlt in diesem Graph die remanente Dehnung der mit 2,5 at% dotierten Zusammensetzung. Auch hier zeigt sich der sprunghafte Anstieg, der zuvor für das  $c/a$ -Verhältnis gefunden wurde. Im Falle der remanenten Dehnung beginnt der Anstieg jedoch schon bei etwas größeren  $c/a$ , wobei der größte Sprung in  $S_r$  ebenfalls bei  $c/a \approx 1,045$  zu finden ist.

Auch in den Messergebnissen des piezoelektrischen Koeffizienten ist der beschriebene Sprung zu finden. Dies ist sowohl für das Kleinsignal- $d_{33}$  (Berlincourt-Meter) als auch für das Großsignal- $d_{33}^\dagger$  der Fall. Wie in Abbildung 4.21 zu sehen ist, verhalten sich beide  $d_{33}$ -Werte in etwa gleich. Bis zu einem  $c/a$  von ca. 1,045 werden nur geringe Werte für die piezoelektrischen Koeffizienten erreicht. Wird der Wert von 1,045 unterschritten, steigen beide piezoelektrischen Koeffizienten sprunghaft an. Dabei bleibt der Kleinsignal-Wert immer unterhalb vom Großsignal-Wert. Der Unterschied zwischen beiden nimmt dabei unterhalb des Wertes von 1,045 stark zu. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass das Kleinsignal- $d_{33}$  bei einem  $c/a$  von ca. 1.01 (30 at% Lanthan) abnimmt, wogegen das Großsignal- $d_{33}^\dagger$  dieser Zusammensetzung nahezu konstant bleibt. Der Unterschied zwischen beiden Werten steigt also sprunghaft an.

Um den Einfluss der Tetragonalität auf das Schaltverhalten von BF-PT besser zu verstehen

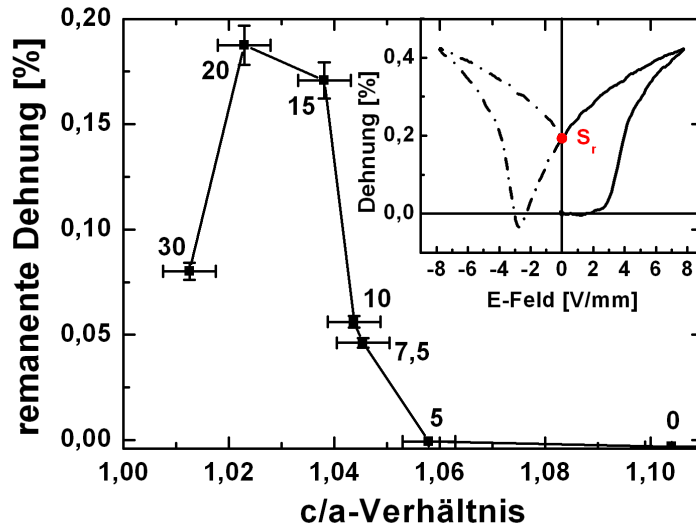


Abbildung 4.20: Remanente Dehnung als Funktion von  $c/a$ . Ebenfalls exemplarisch gezeigt ist die Neukurve einer Dehnungshysterese. Der rote Punkt in der Dehnungshysterese markiert die remanente Dehnung. Die Zahlen an den Datenpunkten geben die jeweilige Lanthankonzentration an.

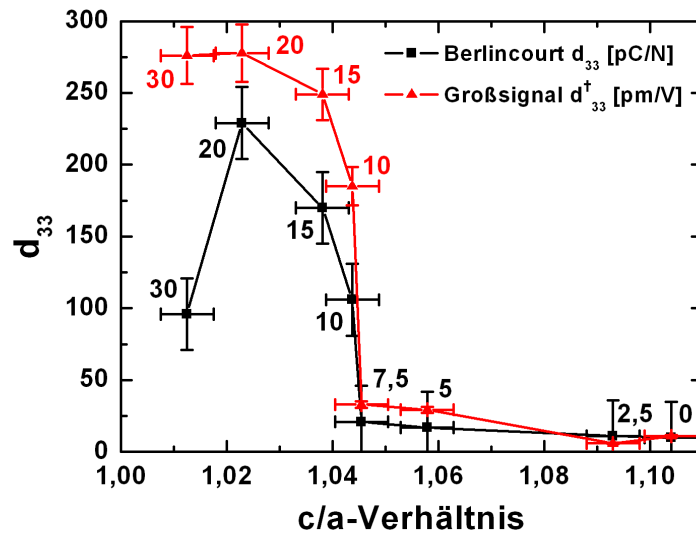


Abbildung 4.21: Der piezoelektrische Koeffizient als Funktion der tetragonalen Verzerrung. Gezeigt sind sowohl das Kleinsignal- $d_{33}$  als auch das Großsignal- $d_{33}^{\dagger}$ . Die Zahlen an den Datenpunkten geben die jeweilige Lanthankonzentration an.

und um einen Vergleich zwischen der Energiedissipation bei elektrisch induziertem Schalten und mechanisch induziertem Schalten zu ermöglichen, wurden Neukurven der Materialien aufgenommen. Diese Neukurven sind für verschiedene Feldstärken in Abbildung 4.22 exemplarisch für  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$  (Abbildung 4.22 (a)) und  $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3\text{-}$

$0,43\text{PbTiO}_3$  (Abbildung 4.22 (b)) gezeigt. Für das niedrig dotierte Material nimmt die Polarisation mit steigender Feldstärke gleichmäßig zu, wobei maximal eine Polarisation von ca.  $10\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  erzeugt wird. Gesättigte Polungskurven werden auch bei Anlegen von  $8\text{ kV}/\text{mm}$  nicht erreicht. Die in Abbildung 4.22 (b) gezeigten Polungskurven des hochdotierten Materials zeigen auch einen stetigen Anstieg der Polarisation, wobei zwischen  $4$  und  $5\text{ kV}/\text{mm}$  der Anstieg etwas stärker ausfällt. Ab einer Feldstärke von  $6\text{ kV}/\text{mm}$  kann eine Sättigung der Polungskurven erahnt werden. Bei einem maximalen Feld von  $8\text{ kV}/\text{mm}$  wird eine maximale Polarisation von etwa  $47\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  erreicht. Die aus der Integration der Polarisation

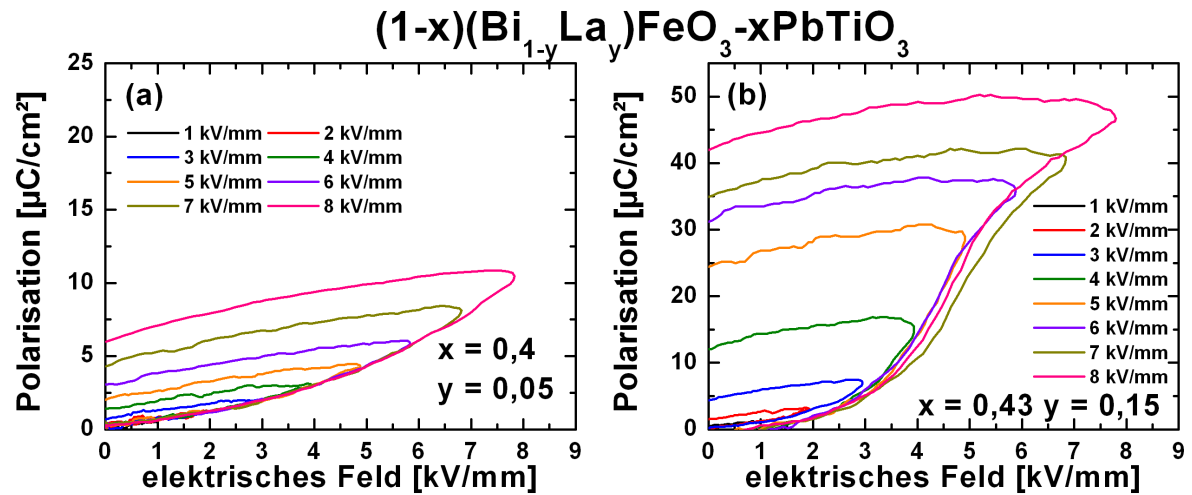


Abbildung 4.22: Repräsentative Neukurven für niedrig dotierte (a) und hochdotierte (b) Zusammensetzungen. Gezeigt sind die Neukurven der Zusammensetzungen  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$  und  $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3-0,43\text{PbTiO}_3$ .

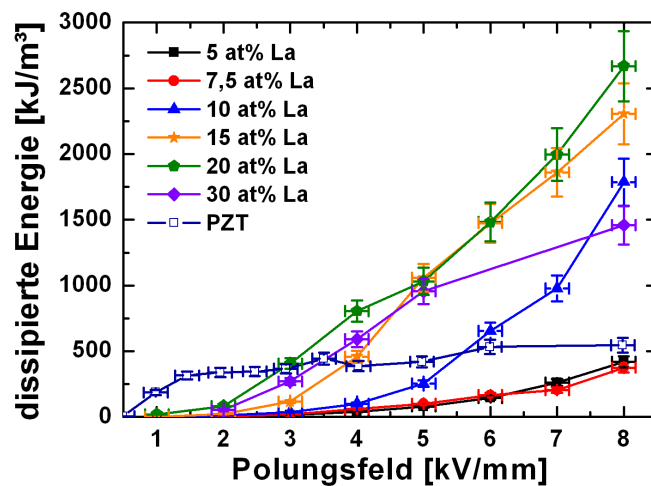


Abbildung 4.23: Dissipierte Energie als Funktion des elektrischen Feldes für verschiedene Lanthankonzentrationen. Zum Vergleich wird die Energiedissipation von PZT ebenfalls gezeigt [162].

über dem elektrischen Feld erhaltenen Werte für die beim Polen dissipierte Energie  $G_E$  ist in

Abbildung 4.23 über dem Polungsfeld und in Abbildung 4.24 über dem  $c/a$ -Verhältnis gezeigt. In Abbildung 4.23 ist zu sehen, dass für die Zusammensetzung mit 5 und 7,5 at% Lanthan auch eine Erhöhung des elektrischen Feldes auf 8 kV/mm keine nennenswerte Energiedissipation induziert. Analog zu den Polarisationskurven wird erst ab 10 at% Lanthan deutlich mehr Energie dissipiert. Dabei ist die dafür nötige Feldstärke mit 6 kV/mm noch relativ hoch. Höhere Lanthankonzentrationen ermöglichen eine erhöhte Energiedissipation bereits bei Feldstärken von 4 kV/mm, wobei die höchsten Werte bei 20 at% Lanthan erreicht werden. Für 30 at% Lanthan wird zwar bereits ab 3 kV/mm Energie dissipiert, doch wird bei ca. 5 kV/mm ansatzweise eine Sättigung erreicht. So bleiben die Werte für die Energie deutlich unter denen der mit 20 at% Lanthan dotierten Probe. Im Vergleich zu PZT sind - bis auf die mit 5 und 7,5

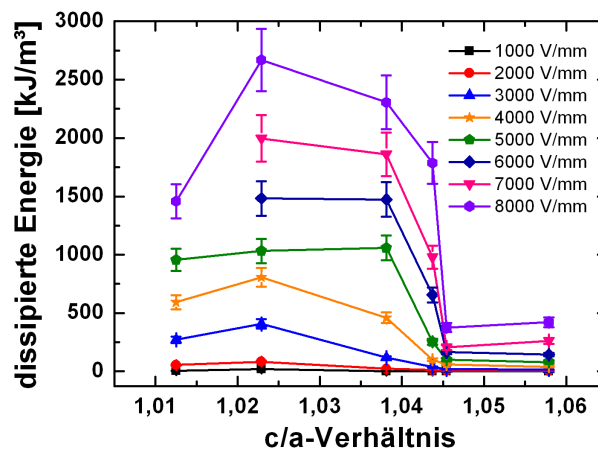


Abbildung 4.24: Dissipierte Energie als Funktion von  $c/a$  für verschiedene maximale Feldstärken.

at% dotierten Proben - die dissipierten Energien von BF-PT deutlich größer [139; 162]. Allerdings läuft die Energiedissipation bei PZT bei 1,5 kV/mm bereits in eine deutliche Sättigung, während bei BF-PT eine Sättigung nur ansatzweise für die höchstdotierte Probe erkennbar ist. Alle übrigen Materialien zeigen keine Sättigung im Energieumsatz. Wird die Energiedissipation wie in Abbildung 4.24 über dem  $c/a$ -Verhältnis aufgetragen, zeigt sich, dass bei niedrigen Feldstärken praktisch keine Energiedissipation stattfindet, unabhängig von der vorliegenden tetragonalen Verzerrung. Erst ab einer Feldstärke von 3 kV/mm beginnen die Proben Energie zu dissipieren. Eine weitere Erhöhung der maximalen Feldstärke führt zu einem weiteren Anstieg der Energiedissipation für ein  $c/a$ -Verhältnis von weniger als 1,045. Zusammensetzungen mit höheren  $c/a$ -Verhältnissen zeigen bei allen Feldstärken einen nur geringen Energieumsatz. Für alle Feldstärken wird für ein  $c/a$ -Verhältnis von 1,022 (20 at% Lanthan) am meisten Energie umgesetzt. Das Material mit der geringsten Tetragonalität (30 at% Lanthan) nimmt auch hier eine Sonderstellung ein und zeigt eine niedrigere Energiedissipation als die mit 20 at% dotierte Zusammensetzung. Generell lässt sich zu Abbildung 4.24 sagen, dass sich mit steigender elektrischer Feldstärke immer mehr das Verhalten herauskristallisiert, das auch in den Abbildungen 4.18-4.21 gezeigt wurde. So ist auch hier der bereits beschriebene sprunghafte

Anstieg sichtbar, sofern die elektrische Feldstärke hoch genug ist.

Die bis hierhin gezeigten Ergebnisse lassen die Vermutung aufkommen, dass das beschriebene Verhalten und insbesondere der  $c/a$ -Wert, ab dem die Eigenschaften sprunghaft zunehmen, von der Stärke der Anregung abhängen könnten. Um die zuvor gefundenen Ergebnisse zu untermauern, wurden Rayleigh-Messungen durchgeführt, die direkte Rückschlüsse auf das Domänenverhalten zulassen [38–43; 45]. Aus den Rayleigh-Messungen wurde der Verlauf der Permittivität über der Anregungsfeldstärke bei 10 und 100 Hz ermittelt, der exemplarisch in Abbildung 4.25 (a) und (b) anhand der undotierten und mit 20 at% Lanthan dotierten Probe ( $f = 10$  Hz) gezeigt ist. Alle übrigen Kurven sind im Anhang B zu finden. Die in Abbildung

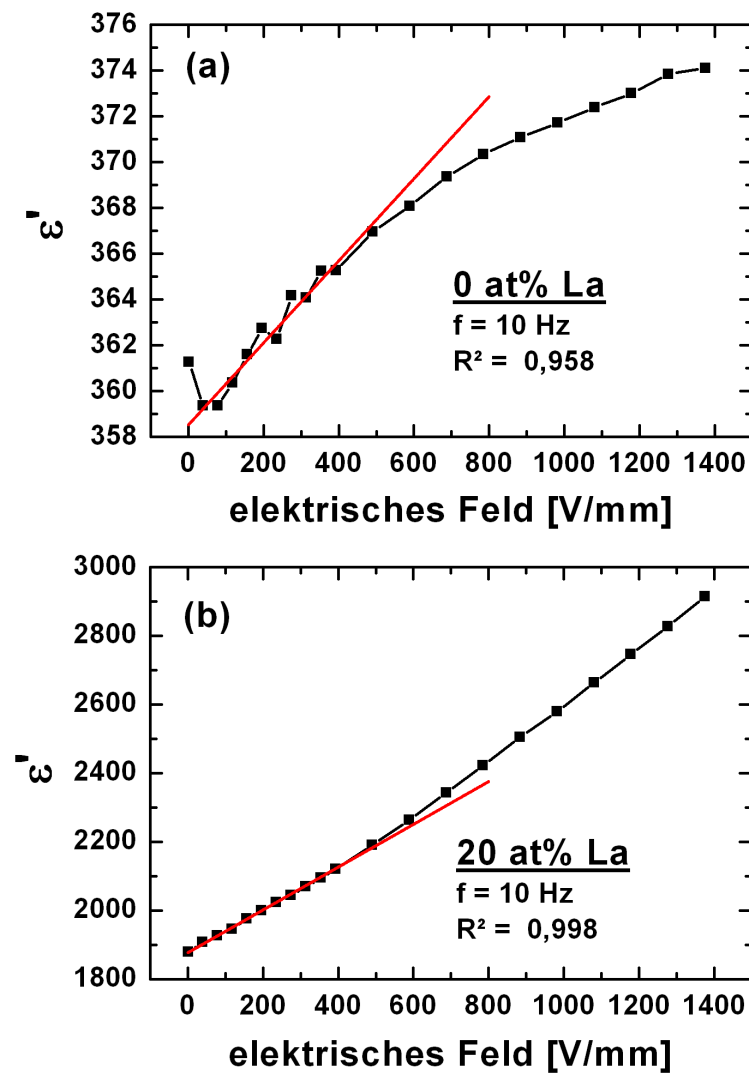


Abbildung 4.25: Dielektrische Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes gemessen bei 10 Hz. Ebenfalls gezeigt ist die Regressionsgerade, die an den Rayleigh-Bereich angepasst wurde.

4.25 (a) gezeigte Permittivitätskurve lässt erkennen, dass für undotiertes BF-PT nur sehr niedrige Permittivitäten erreicht werden. Zunächst steigt  $\epsilon'$  mit zunehmender Feldstärke linear an und läuft dann, entgegen dem in Kapitel 2.2.2 gezeigten und in der Literatur beschriebenen Verlauf [38], in eine Sättigung. Mit 20 at% dotiertes BF-PT erreicht deutlich höhere Permittivitäten und beginnt bei etwa 600 V/mm stärker zu wachsen, wie es auch in Kapitel 2.2.2

gezeigt wurde. Einen Niedrigfeldbereich, wie in der Literatur beschrieben [38], kann in den hier gezeigten Permittivitätsgraphen nicht festgestellt werden. Auch in den übrigen Messungen (siehe Anhang B) ist dieser Bereich nicht immer vorhanden. Um die Rayleigh-Parameter  $\alpha$  und  $\epsilon'_0$  zu erhalten, die Aussagen über reversible und irreversible Domänenwandprozesse erlauben, wurde der lineare Rayleigh-Bereich der  $\epsilon'(E)$ -Kurven über die Rayleigh-Gleichung angepasst. Die jeweiligen Regressionsgeraden sind sowohl in Abbildung 4.25 als auch in den im Anhang B gezeigten Kurven zu finden. Die aus den Regressionen ermittelten Rayleigh-Parameter sind in Abbildung 4.26 (a) und (b) als Funktion der tetragonalen Verzerrung gezeigt. Die Nullfeldpermittivität  $\epsilon'_0$  (Abbildung 4.26 (a)) erreicht bis zu einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,045 nur geringe Werte um die 400. Wird die Tetragonalität weiter reduziert, nimmt  $\epsilon'_0$  sprunghaft zu. Dabei steigt die Nullfeldpermittivität für die höchst dotierte Probe (bzw. ein  $c/a$ -Verhältnis von ca. 1,01) auf Werte um 2000 an. Die Unterschiede zwischen den bei 10 Hz und den bei 100 Hz gemessenen Werten sind dabei vernachlässigbar klein. Ein zu  $\epsilon'_0$  nahezu gleiches Verhalten wird für den Rayleigh-Parameter  $\alpha$  (Abbildung 4.26 (b)) gefunden. Dieser zeigt bis zu einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,045 nur sehr kleine Werte knapp über Null. Unterhalb von 1,045 steigt  $\alpha$  steil an und wächst für  $c/a$  von ca. 1,01 auf Werte über 0,9 mm/V. Unterschiede in den gemessenen Frequenzen sind in  $\alpha$  nur unterhalb von einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,04 zu sehen, lassen jedoch keinen systematischen Trend erkennen.

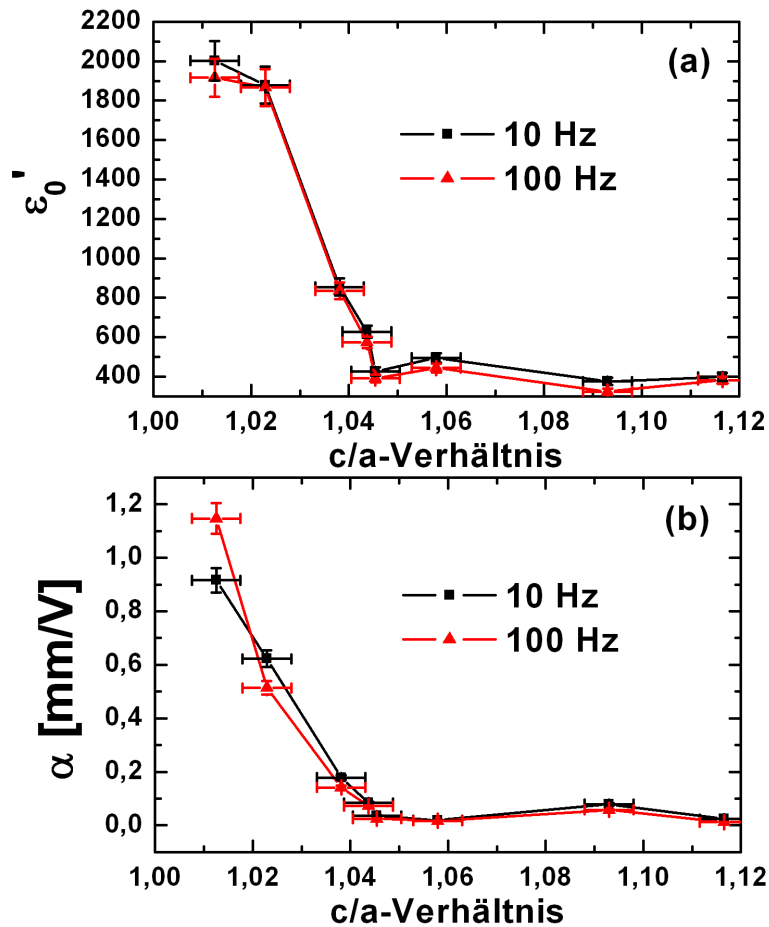


Abbildung 4.26: Rayleigh-Parameter  $\epsilon'_0$  (a) und  $\alpha$  (b) als Funktion von  $c/a$ , gemessen bei 10 und 100 Hz.

## 4.4 Mechanische Eigenschaften von BF-PT in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung

In Abbildung 4.27 sind die bei 25 °C aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Kurven gezeigt. Es fällt auf, dass bei den Zusammensetzungen eine klare Koerzitivspannung nur schwer erkennbar ist. Die Abweichung vom rein linear elastischen Verhalten zieht sich über den gesamten Spannungsbereich hin, was besonders für bis 7,5 at% Lanthan dotierte Materialien gilt. Bei höheren Lanthangehalten ist die Abweichung vom linear elastischen Verhalten deutlicher, und die Koerzitivspannung lässt sich besser erkennen. Die bis 7,5 at% Lanthan dotierten Proben

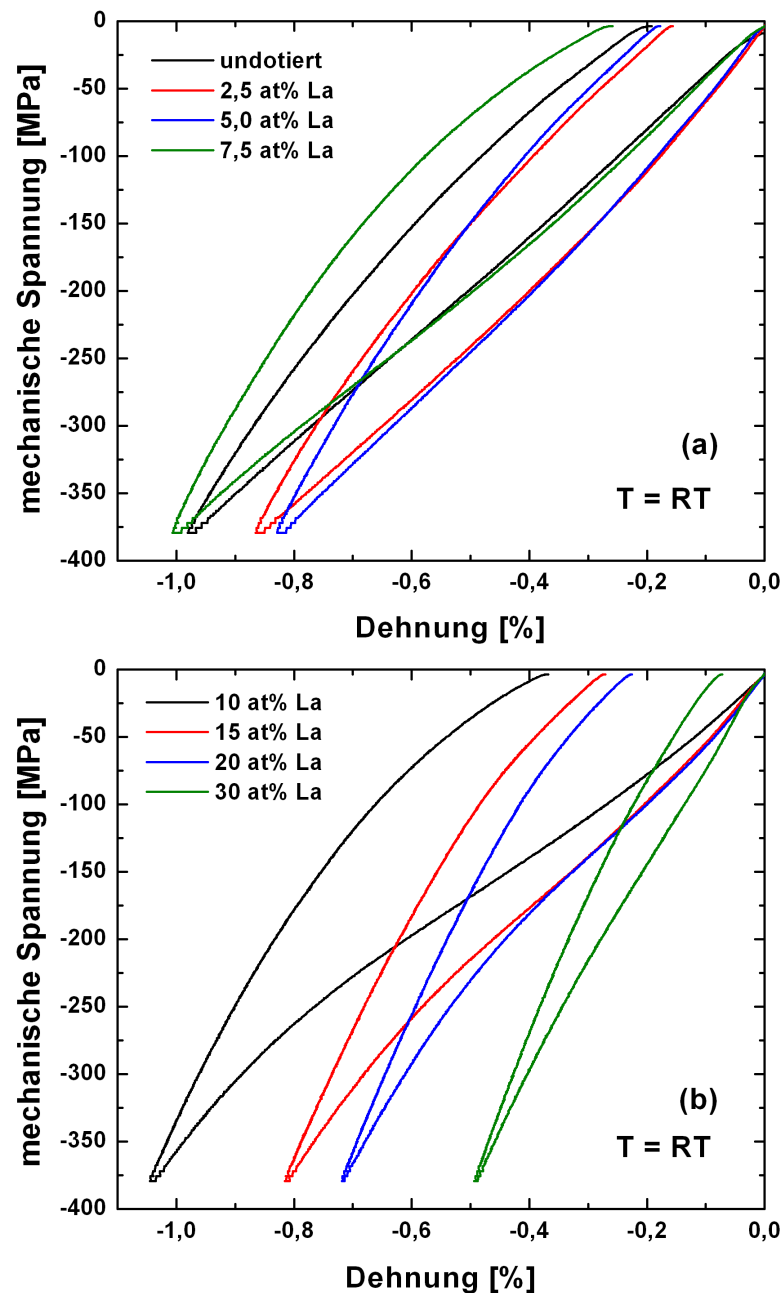


Abbildung 4.27: Spannungs-Dehnungs-Kurven von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ , gemessen bei Raumtemperatur.



erreichen maximale Dehnungen von -0,8 und -1 %, wobei die höchsten Dehnungen für die mit 0, 7,5 und 10 at% Lanthan dotierten Proben erzielt werden. Für alle anderen Dotierkonzentrationen ist die erreichte maximale Dehnung geringer und liegt zwischen -0,5 und -0,85 %. Die remanente Dehnung erreicht für Zusammensetzungen bis einschließlich 7,5 at% Lanthan Werte zwischen -0,1 und -0,3 %. Die remanenten Dehnungen der höher dotierten Proben sind über einen weiten Bereich zwischen ca. -0,05 und -0,4 % verteilt.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven, welche bei 100 und 200 °C aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.28 und 4.29 gezeigt. Es ist zu sehen, dass eine Temperaturerhöhung auf 100 °C und 200 °C zu mehr maximaler und remanenter Dehnung führt, wenn die Dotierkonzentration 7.5 at% nicht überschreitet. Das Gegenteil ist der Fall für die höher dotierten Materialien, für die im Falle einer Temperaturerhöhung auf 100 und 200 °C weniger Dehnung erreicht wird.

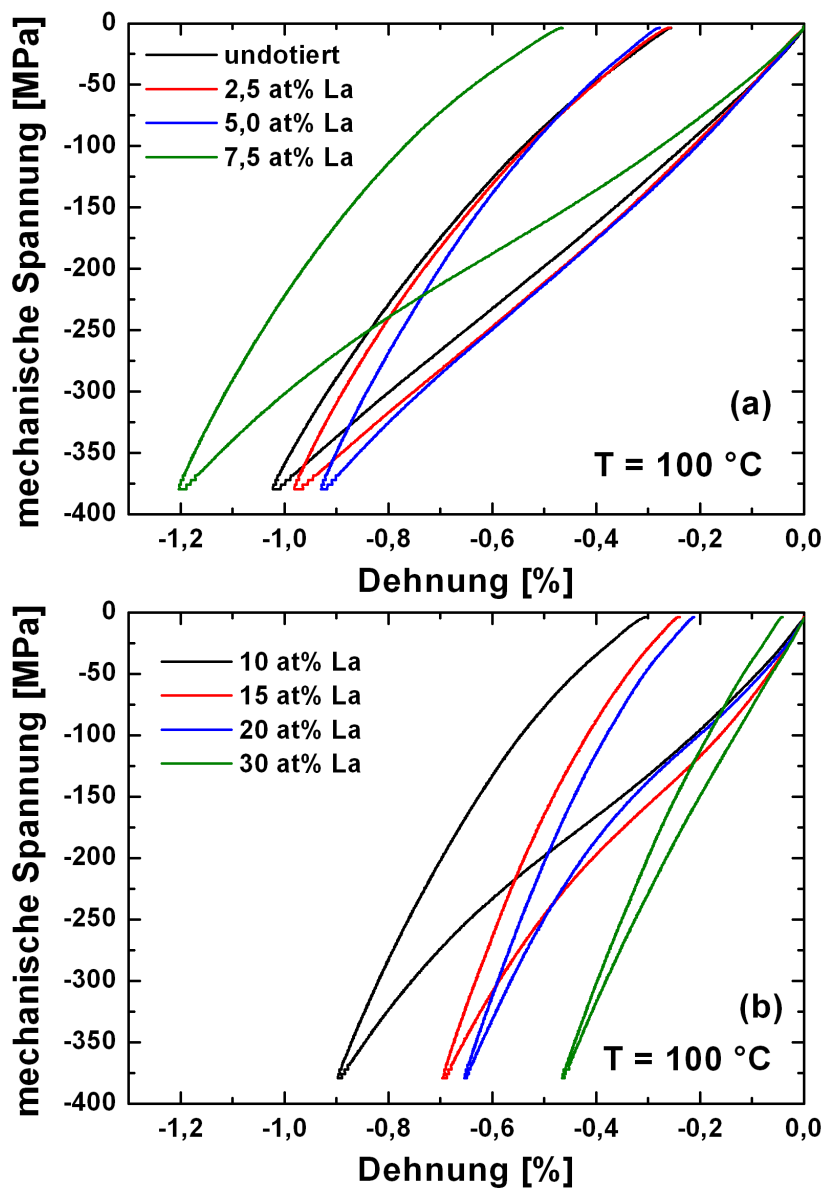


Abbildung 4.28: Spannungs-Dehnungs-Kurven von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ , gemessen bei 100 °C.

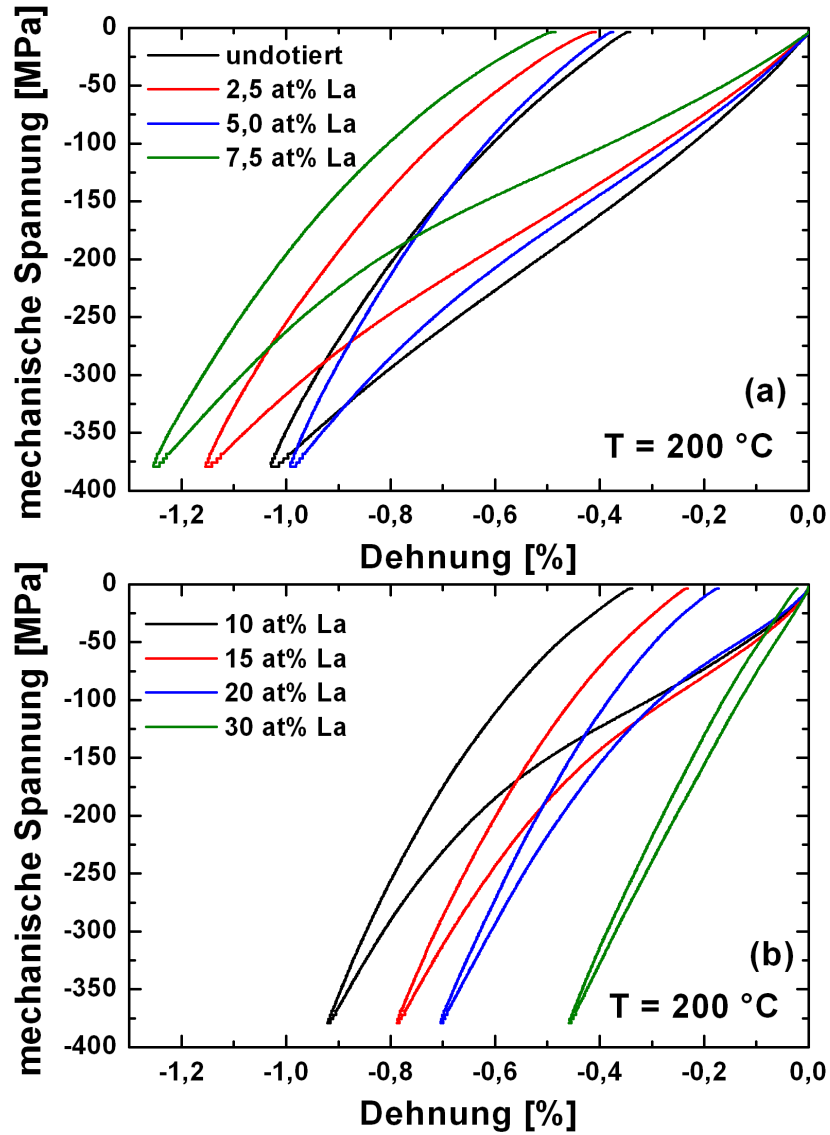


Abbildung 4.29: Spannungs-Dehnungs-Kurven von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$ , gemessen bei 200 °C.

So schrumpft die maximale Dehnung für 100 °C auf Werte zwischen -0,45 und -0,9 % und die remanente Dehnung auf Werte zwischen -0,05 und -0,3 %. Die temperaturinduzierte Veränderung in den Eigenschaften ist für Zusammensetzungen mit 10-30 at% Lanthan nicht so stark ausgeprägt, wie für Lanthankonzentrationen bis 7,5 at%.

Nicht nur die erreichbare Dehnung verändert sich mit der Temperatur, sondern auch die Form der Kurven. Bei Temperaturerhöhung bildet sich mehr und mehr eine erkennbare Koerzitivspannung aus und die linearen bzw. nicht-linearen Bereiche der Graphen lassen sich optisch besser voneinander trennen. Besonders deutlich zeigt sich am Beispiel der 7,5 at% dotierten Probe, dass eine Temperaturerhöhung von 100 °C auf 200 °C zusätzlich mit einer deutlichen Verringerung der Koerzitivspannung verbunden ist.

Um das eben beschriebene Verhalten aller 8 Zusammensetzungen der Volumen-MPB besser sichtbar zu machen, wurden aus den Spannungs-Dehnungskurven  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_{max}$ ,  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)$ ,  $G_M$  und

$\sigma_c$  ermittelt. Außerdem wurden die elastischen Konstanten  $E_{init}$  und  $E_{Last}$  extrahiert. Die verschiedenen Dehnungswerte und die dissipierte Energie sind in Abbildung 4.30 (a)-(d) als Funktion der Lanthandotierung gezeigt. Der markanteste Punkt der in Abbildung 4.30 gezeigten Kurven ist die Zusammensetzung mit einer Dotierkonzentration von 7,5 at% Lanthan, die ein Maximum in  $\epsilon_{max}$ ,  $\epsilon_r$ ,  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)$  und  $G_M$  zeigt. Auch wenn in den Raumtemperaturdaten der remanenten und maximalen Dehnung die mit 10 at% dotierte Probe die höchsten Werte erreicht, so liegt das Maximum für alle anderen Größen bzw. Temperaturen bei 7.5 at% Lanthan. Die Lanthanabhängigkeit von  $\epsilon_{max}$ ,  $\epsilon_r$ ,  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)$  und  $G_M$  ist für Dotierkonzentrationen von 0 bis 5 at% Lanthan nur gering. Für Dotierungen von mehr als 7,5 at% Lanthan ist ein deutlicher Rückgang in  $\epsilon_{max}$ ,  $\epsilon_r$ ,  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)$  und  $G_M$  zu sehen, wenn der Lanthangehalt steigt. Abbildung 4.30 (a) und (d) sind hervorzuheben, da sie die Temperaturabhängigkeit des ferroelastischen Verhaltens besonders gut erkennen lassen. Bis 5 at% Lanthan führt in beiden Graphen eine Temperaturerhöhung zu mehr Dehnung bzw. Energiedissipation. Für eine Konzentration von 10 und mehr at% Lanthan führt ein Anstieg in der Temperatur zu weniger Dehnung bzw. Energiedissipation. Abbildung 4.30 (b) und (c) lassen zwar das gleiche temperaturabhängige Verhalten im Bereich niedriger Lanthandotierungen erkennen, das temperaturabhängige Verhalten der hochdotierten Proben ist allerdings nicht gut erkennbar.

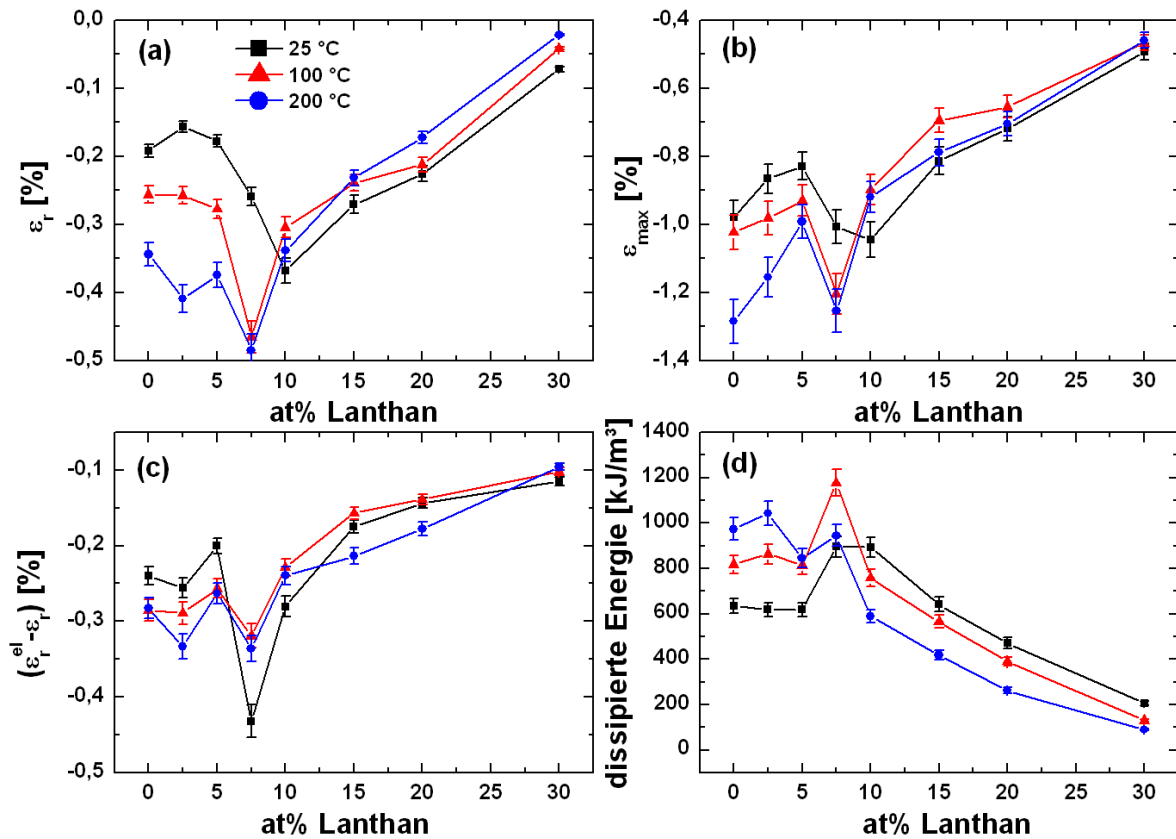


Abbildung 4.30: Remanente Dehnung  $\epsilon_r$  (a), maximale Dehnung  $\epsilon_{max}$  (b), der Dehnungsverlust durch Zurückschalten  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)$  (c) und die dissipierte Energie (d) als Funktion der Lanthankonzentration für 25, 100 und 200 °C.

Aus den Spannungs-Dehnungskurven aus Abbildung 4.27-4.29 konnten Veränderungen in der Koerzitivspannung mit ansteigender Lanthankonzentration und mit Variation der Temperatur festgestellt werden. Zur Quantifizierung von  $\sigma_c$  wurde, wie auch in der Literatur zu finden [5; 47; 163], die Koerzitivspannung über den Wendepunkt in den Spannungs-Dehnungskurven bestimmt. Dies ist auch in der erklärenden Abbildung 3.16 gezeigt (siehe Kapitel 3.5). Die so ermittelten Koerzitivspannungen sind in Abbildung 4.31 über dem  $c/a$ -Verhältnis aufgetragen. Die Gitterparameter wurden über Rietveld-Verfeinerung der HT-XRD-Daten erhalten. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter wird in Kapitel 4.6 separat gezeigt. Aufgrund der Form der Spannungs-Dehnungskurve war es nicht möglich,  $\sigma_c$  für die Zusammensetzungen mit 2,5 at% Lanthan bei Raumtemperatur und 30 at% Lanthan bei 100°C und 200°C zu bestimmen. Die Zahlen an den Datenpunkten geben dabei die jeweiligen Lanthangehalte an. Es zeigt sich, dass bis zu einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,045 die Koerzitivspannung mit

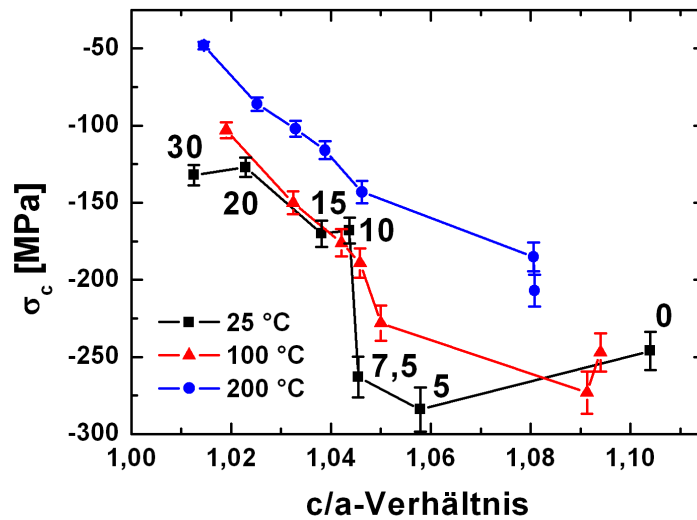


Abbildung 4.31: Koerzitivspannung als Funktion der tetragonalen Verzerrung für 25, 100 und 200°C. Die Zahlen an den bei 25 °C ermittelten Datenpunkten geben die jeweiligen Lanthankonzentrationen in at% wieder.

-246 MPa  $\pm$ 12 MPa bis -284 MPa  $\pm$ 14 MPa vergleichsweise groß ist. Unterschreitet  $c/a$  den Wert von 1,045 (mehr als 7,5 at% Lanthan), fällt  $\sigma_c$  sprunghaft auf -168 MPa ab. Über eine weitere Reduktion der Tetragonalität lässt sich die Koerzitivspannung weiter bis auf etwa -130 MPa senken. Die Entwicklung der Koerzitivspannung über der tetragonalen Verzerrung ähnelt stark den in Kapitel 4.3 gezeigten Verläufen, die einen sprunghaften Anstieg der piezoelektrischen Eigenschaften bei  $c/a \approx 1,045$  zeigten. Eine Temperaturerhöhung auf 100 °C hat wenig Auswirkungen auf die Koerzitivspannungen der hochdotierten Proben. Unterhalb eines  $c/a$ -Werts von 1,045 folgt  $\sigma_c$  dem gleichen Trend wie bei Raumtemperatur. Für höhere tetragonale Verzerrungen führt eine Erhöhung der Temperatur auf 100 °C jedoch zu einer Reduktion der Koerzitivspannung, was zur Folge hat, dass der zuvor genannte sprunghafte Anstieg nicht mehr so klar sichtbar ist. Bei einer Temperaturerhöhung auf 200 °C ist dieser Sprung nicht

mehr zu erkennen. Die Koerzitivspannung wird sowohl für die hohen als auch für die niedrigen  $c/a$ -Werte deutlich reduziert. Dabei ist die Veränderung im Bereich hoher tetragonaler Verzerrungen weiterhin stärker ausgeprägt als das bei niedrigen  $c/a$ -Verhältnissen der Fall ist. Dies führt bei 200 °C zu einem linearen Abfall der Koerzitivspannung über der tetragonalen Verzerrung. Die niedrigste Koerzitivspannung wird mit -48 MPa für die Zusammensetzung mit 30 at% Lanthan gefunden.

Um den Einfluss der tetragonalen Verzerrung auf das mechanisch induzierte Domänenschalten sichtbar zu machen, wird die remanente Dehnung und die Rückschaltdehnung normiert als Funktion von  $c/a$  betrachtet. Dies ist in Abbildung 4.32 (a) und (b) gezeigt. Normiert wird über die spontane Dehnung  $\epsilon_s$ , die sich aus den Gitterparametern der entsprechenden Zusammensetzung gemäß Gleichung 4.5 errechnen lässt [164].

$$\epsilon_s = \frac{2(c - a)}{c + 2a} \quad (4.5)$$

Die Gitterparameter wurden hier ebenfalls über Rietveld-Verfeinerung der HT-XRD-Daten

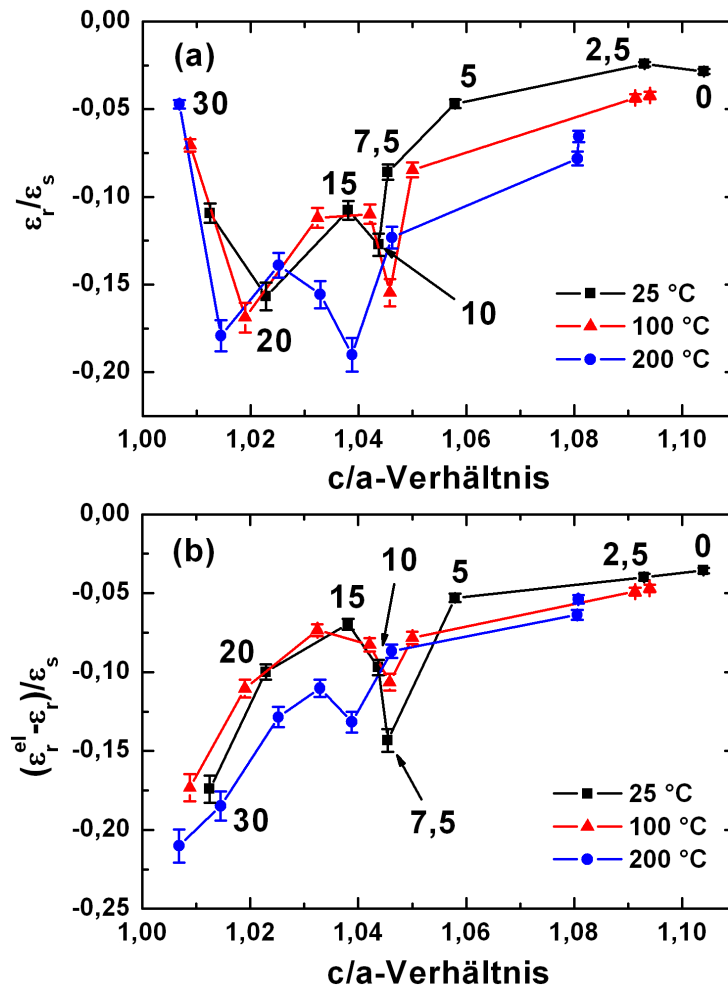


Abbildung 4.32: Normalisierte remanente Dehnung (a) und normalisierte Rückschaltdehnung (b) als Funktion der tetragonalen Verzerrung ( $c/a$ ) für 25, 100 und 200 °C. Die Zahlen an den bei 25 °C ermittelten Datenpunkten geben die jeweiligen Lanthankonzentrationen in at% wieder.

erhalten. Der Trend der normierten remanenten Dehnung (Abb. 4.32 (a)) zeigt betragsmä-

fig einen generellen Anstieg mit abnehmendem  $c/a$ -Verhältnis, wobei die Steigung mit kleiner werdender tetragonaler Verzerrung mehr und mehr zunimmt. Auch hier ist in  $\epsilon_r/\epsilon_s$  ein lokales Maximum zu erkennen, welches zwischen 1,04 und 1,05 liegt. Dieses Maximum ist für alle Temperaturen sichtbar, ist jedoch für hohe Temperaturen stärker ausgeprägt und besitzt seinen höchsten Wert bei 200°C. Für den Fall, dass die tetragonale Verzerrung größer ist als 1,04 resultiert eine Temperaturerhöhung in  $\epsilon_r/\epsilon_s$  in einem Anstieg der normalisierten Dehnung. Dieser Trend ist für höhere Lanthangehalte jedoch nicht mehr erkennbar. Auffallend ist, dass bei einer Tetragonalität von ca. 1,01 (30 at% Lanthan) die normalisierte remanente Dehnung stark zurückgeht. Dieser Rückgang wird durch Temperaturerhöhung sogar noch verstärkt. In  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)/\epsilon_s$  (Abb. 4.32 (b)) zeigt sich ein Verhalten, das dem in Abbildung 4.32 (a) gezeigten Verhalten in weiten Teilen gleicht. Dennoch ergeben sich zwei Unterschiede. Zunächst fällt auf, dass es keinen Rückgang in  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)/\epsilon_s$  bei einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,01 gibt. Ein weiterer Unterschied liegt im temperaturabhängigen Verhalten der Maxima in  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)/\epsilon_s$ , die nicht wie in Abbildung 4.32 (a) bei 200°C das höchste Maximum zeigen, sondern bei 25°C.

Als ein weiterer Kennwert wurden auch die E-Moduli aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven bestimmt und über der tetragonalen Verzerrung aufgetragen. Diese Daten sind in den Abbildungen 4.33 und 4.34 gezeigt. Dabei wurde zwischen der unbehandelten ausgelagerten Probe und der Probe unter maximaler Belastung unterschieden, da der E-Modul unter anderem vom Domänenzustand innerhalb der Probe abhängt [164–166]. Der E-Modul der unbelasteten Probe  $E_{init}$  ist in Abbildung 4.33 gezeigt. Ausgehend von der undotierten Probe mit einem  $c/a$ -Verhältnis von etwa 1,10 nimmt  $E_{init}$  zunächst zu, bleibt dann bis zu einem  $c/a$  von 1,06 konstant und fällt dann bei etwa 1,045 stark ab. Wird die tetragonale Verzerrung weiter redu-

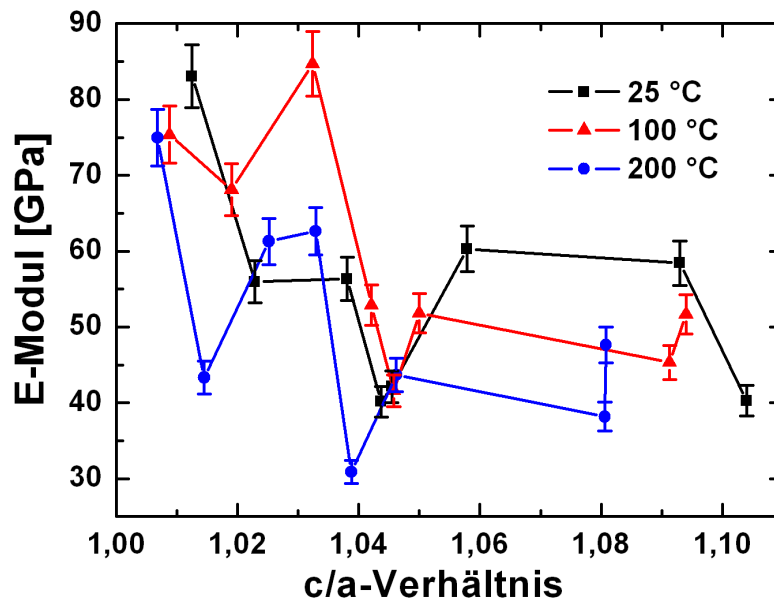


Abbildung 4.33: E-Modul der unbelasteten, ausgelagerten Probe für 25, 100 und 200°C als Funktion der tetragonalen Verzerrung.

ziert, nimmt der E-Modul wieder zu. Mit zunehmender Temperatur nimmt der E-Modul, wie zu erwarten, ab. Dieser Trend ist allerdings nur gut sichtbar für tetragonale Verzerrungen, die größer als 1,04 sind. Für niedrigere  $c/a$ -Verhältnisse ist kein klarer Trend mehr zu erkennen.

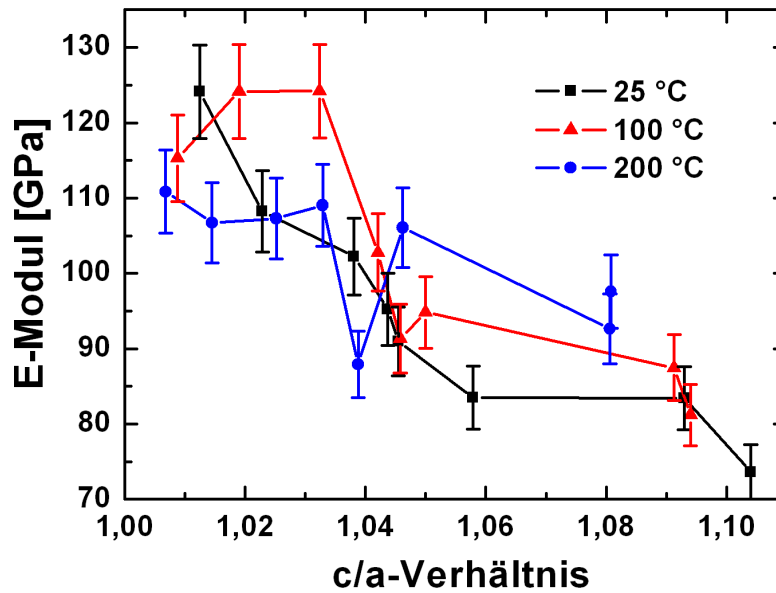


Abbildung 4.34: E-Modul der mit 380 MPa belasteten Probe als Funktion von  $c/a$  für 25, 100 und 200 °C.

Der E-Modul der belasteten Probe  $E_{Last}$  (siehe Abbildung 4.34) zeigt nicht exakt das gleiche Verhalten wie der der unbelasteten Probe. Das lokale Minimum im E-Modul ist bei 25 °C nicht sichtbar. Das E-Modul der belasteten Probe  $E_{Last}$  nimmt mit abnehmender Tetragonalität kontinuierlich ab. Die undotierte Probe zeigt dabei ein E-Modul, der im gleichen Bereich wie der der höchst-dotierten unbelasteten Probe liegt. Wird die Temperatur auf 100 °C erhöht, so wird für  $c/a$ -Verhältnisse von ca. 1,045 ein lokales Minimum zu niedrigeren E-Moduli ansatzweise sichtbar. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 200 °C führt dann zu einem sehr deutlichen lokalen Minimum im E-Modul. Ein weiterer Effekt steigender Temperatur ist eine Zunahme im E-Modul für  $c/a$ -Verhältnisse, welche größer als 1,045 sind. Dies steht im Kontrast zu den Beobachtungen in Abbildung 4.33. Ein solcher Trend als Funktion der Temperatur ist nicht erkennbar für Tetragonalitäten, welche kleiner sind als 1,045. Der generelle Trend in Abbildung 4.34 ist eine Zunahme des E-Moduls mit abnehmender Tetragonalität, was für alle Temperaturen gültig ist.

Als mechanisches Äquivalent zu den Messungen, die der Bestimmung der elektrisch dissipierten Energie  $G_E$  dienen, wurde auch die Energie  $G_M$  bestimmt, die bei einer rein mechanischen uniaxialen Belastung vom Material dissipiert wird. Aufgrund des Messablaufs muss bei der Auswertung Folgendes beachtet werden: Durch Integration der mechanischen Spannung über der Dehnung ergibt sich die dissipierte Energie  $G_{Z1}$ . Wird ein weiterer Zyklus gefahren, startet dieser vom Wert der remanenten Dehnung des ersten Zyklus. Dadurch ergibt sich ein Überlapp  $G_2$  der Flächen, der bei der Berechnung der Energie des zweiten Zyklus  $G_{Z2}$  mit berücksichtigt werden muss. Dies ist in Abbildung 4.35 gezeigt. Um nun die Energie bis zur jeweiligen maximalen Spannung zu errechnen muss dieser Überlapp bei der Aufsummierung der Flächen  $G_1$  und  $G_3$  entsprechend abgezogen werden. So ergeben sich beispielsweise die Energie der jeweiligen Zyklen gemäß Gleichung 4.6 und 4.7. Für höhere maximale Spannungen setzt

sich dies entsprechend fort.

$$G_M = G_{Z1} = G_1 \quad (4.6)$$

$$G_M = G_{Z2} = G_1 + G_3 - G_2 \quad (4.7)$$

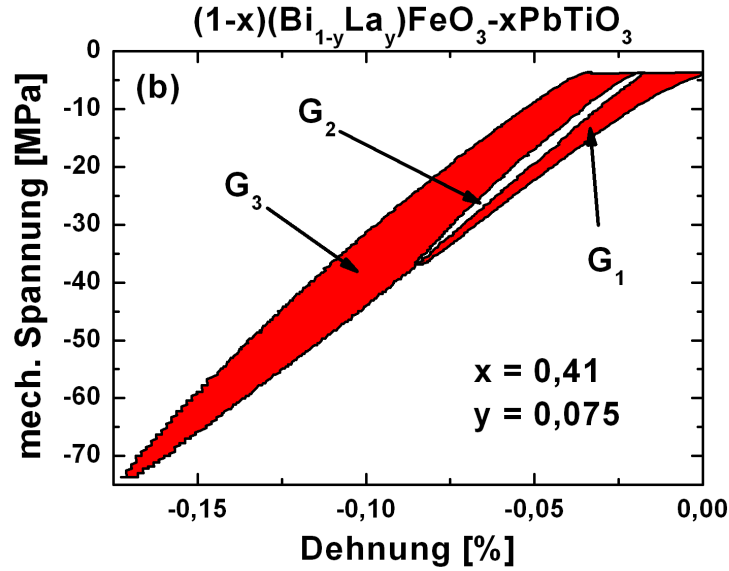


Abbildung 4.35: Darstellung der für die Berechnung der dissipierten Energie  $G_M$  notwendigen Flächen unter den Spannungs-Dehnungs-Kurven.

Die Ergebnisse aus den Messungen zur mechanisch dissipierten Energie sind in den Abbildungen 4.36 und 4.37 gezeigt. In Abbildung 4.36 ist die dissipierte Energie als Funktion der maximal angelegten mechanischen Spannung für verschiedene Lanthankonzentrationen aufgetragen. Zum Vergleich ist ebenfalls die Energiedissipation von PZT<sup>1</sup> gezeigt. Wie zu sehen ist, ist eine Erhöhung der maximalen mechanischen Spannung erwartungsgemäß mit einer Erhöhung der Energiedissipation korreliert. Dabei werden die höchsten Werte für 7,5 und 10 at% Lanthan erreicht. Ein deutlicher Rückgang der Energiedissipation stellt sich ein, wenn die Lanthankonzentration auf 15-30 at% erhöht wird. Die PZT-Daten unterscheiden sich deutlich von den an BF-PT gewonnenen Daten. So ist bei PZT eine klare Sättigung erkennbar, während dies bei BF-PT nur bei Lanthankonzentrationen von 15, 20 und 30 at% im Ansatz sichtbar ist.

In Abbildung 4.37 ist die Energiedissipation in Abhängigkeit von  $c/a$  für verschiedene Maximalspannungen gezeigt. Für mechanische Spannungen von 36-110 MPa sind die erreichten Werte nur sehr gering, und es lassen sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen 36, 73 und 110 MPa ausmachen. Erst bei Erreichen von 184 MPa sind erste Änderungen erkennbar, wobei die meiste Energie bei einem  $c/a$  von 1,025-1,05 dissipiert wird. Wird die maximal angelegte

<sup>1</sup>PIC151, PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland, gemessen von Dr. Kyle Webber, Technische Universität Darmstadt



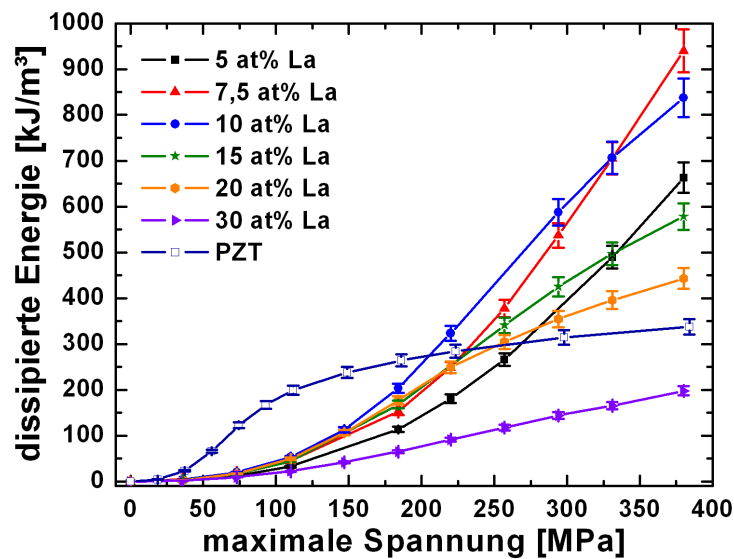


Abbildung 4.36: Dissipierte Energie als Funktion der maximalen Belastung für verschiedene Lanthan-konzentrationen. Zum Vergleich ist ebenfalls die Energiedissipation von PZT (PIC151) gezeigt.

Spannung weiter erhöht, bildet sich bei einem  $c/a$ -Verhältnis von ca. 1,045 immer deutlicher das zuvor beschriebene Maximum der dissipierten Energie aus und erreicht bei 380 MPa einen Wert von  $940 \text{ kJ/m}^3$ .

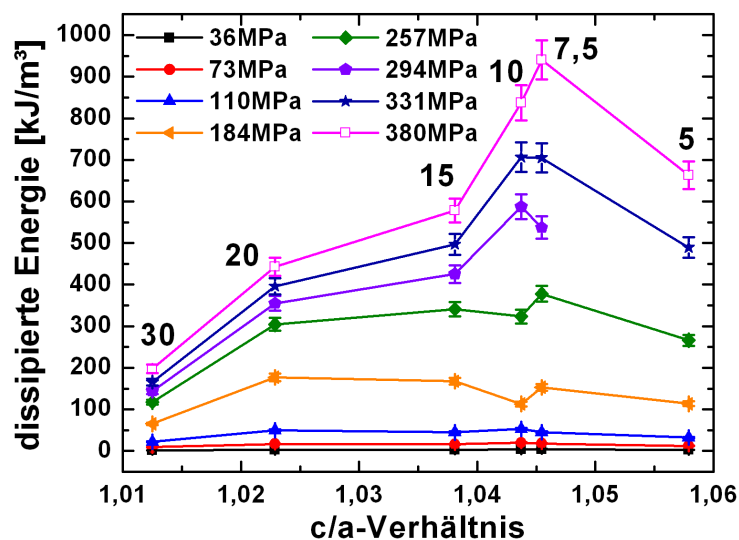


Abbildung 4.37: Dissipierte Energie als Funktion von  $c/a$  für verschiedene maximale uniaxiale Spannungen. Die Zahlen an den Datenpunkten geben die jeweiligen Lanthangehalte an.

## 4.5 Struktur und Textur in Abhängigkeit der äußeren Belastung

Ein tieferer Einblick in die Mechanismen, die unter mechanischer/elektrischer Belastung in BF-PT induziert werden, kann über *in situ* Beugungsexperimente erlangt werden [8; 11; 144]. Dazu werden hier zunächst die an der APS<sup>2</sup> ermittelten Daten gezeigt, welche die strukturellen Änderungen aufgrund elektrischer Belastung veranschaulichen. Diese Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.38, 4.39 und 4.40 dargestellt. In Abbildung 4.38 (a)-(d) und 4.39 (a)-(d) sind jeweils die Ausschnitte zweier Diffraktogramme gezeigt. In diesen Ausschnitten sind die  $\{111\}$ - und die  $\{200\}$ -Reflexe der rhomboedrischen bzw. tetragonalen Phase enthalten. Eines der Diffraktogramme wurde bei minimalem elektrischen Feld und eines bei maximal möglichem elektrischen Feld gemessen, wobei eventuelle strukturelle Änderungen über eine Differenzkurve kenntlich gemacht wurden. Ein Neigungswinkel von  $\alpha = 0^\circ$  (Abb. 4.38) entspricht dabei einem

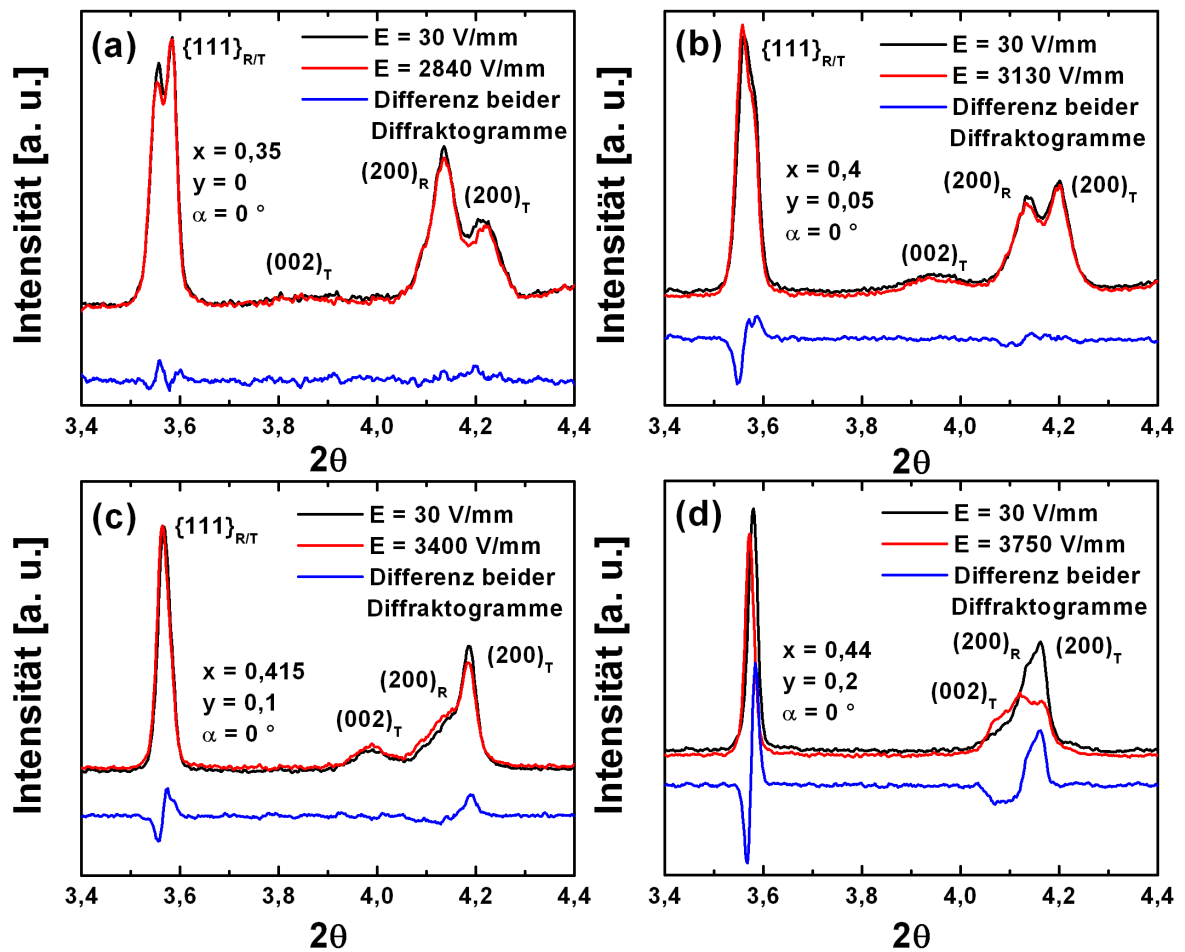


Abbildung 4.38: Röntgendiffraktogramme für  $\alpha = 0^\circ$ , gemessen an den Zusammensetzungen mit 0 (a), 5 (b), 10 (c) und 20 at% Lanthan (d). Gezeigt ist sowohl das jeweilige Diffraktogramm der nur minimal belasteten Probe und der maximal belasteten Probe, als auch die Differenz der jeweiligen Diffraktogramme.

parallel zum elektrischen Feld ausgerichteten Beugungsvektor  $\vec{q}$ . Es zeigt sich, dass für die niedrig dotierten Zusammensetzungen in Abbildung 4.38 (a) und (b) nahezu keine strukturellen

<sup>2</sup>Advanced Photon Source

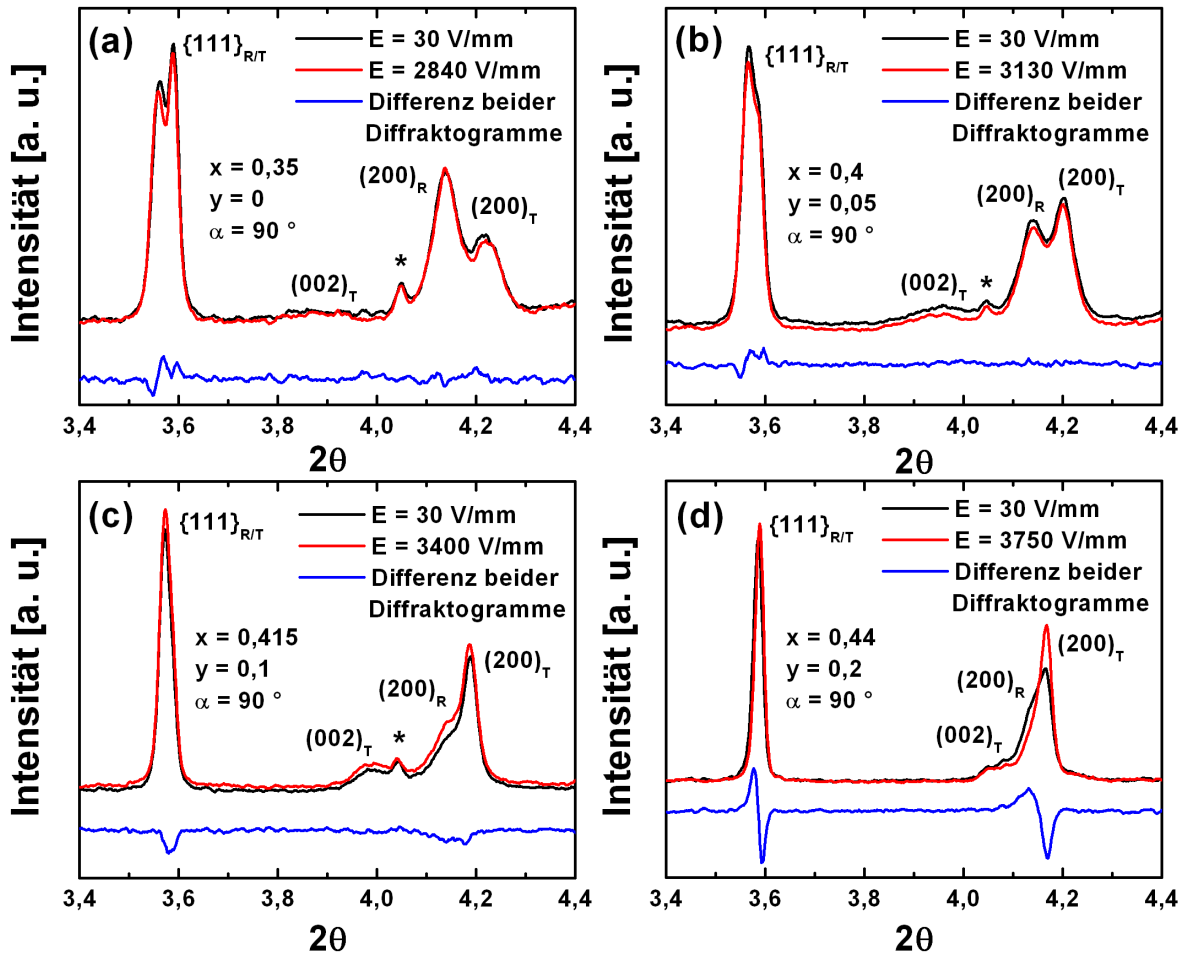


Abbildung 4.39: Röntgendiffraktogramme für  $\alpha = 90^\circ$ , gemessen an den Zusammensetzungen mit 0 (a), 5 (b), 10 (c) und 20 at% Lanthan (d). Gezeigt ist sowohl das jeweilige Diffraktogramm der nur minimal belasteten Probe und der maximal belasteten Probe, als auch die Differenz der jeweiligen Diffraktogramme. Der mit einem Stern indizierte Reflex stammt vom Ag-Elektrodenmaterial, das in den Messstrahl geraten ist.

Änderungen zu beobachten sind. Lediglich eine schwache Verschiebung der  $\{111\}$ -Reflexe ist erkennbar. Eine Änderung in den  $\{200\}$ -Reflexen ist erst ab einer Lanthankonzentration von 10 at% zu erkennen (Abb. 4.38 (c)), wobei bei maximalem Feld die Reflexintensität des tetragonalen  $(200)_T$ -Reflexes reduziert ist. Eine gleichzeitige Erhöhung des  $(002)_T$ -Reflexes ist allerdings nicht erkennbar. Dies wird erst ab einer Dotierkonzentration von 20 at% sichtbar (Abb. 4.38 (d)), wobei nicht nur die Änderung in  $\{200\}$  sondern auch die Verschiebung der  $\{111\}$ -Reflexe stark zunimmt. Ein ähnliches Verhalten ist auch in Abbildung 4.39 (a)-(d) zu finden. Hier beträgt der Neigungswinkel  $\alpha = 90^\circ$ , d.h. der Beugungsvektor  $\vec{q}$  steht senkrecht zum elektrischen Feld. Änderungen in den  $\{111\}$ -Reflexlagen sind ebenfalls zu finden und zeigen auch hier ihr Maximum bei 20 at% Lanthan. Diese Änderungen in den  $\{111\}$ -Reflexen sind in Abbildung 4.39 jedoch nicht so stark ausgeprägt wie in Abbildung 4.38. Werden die Diffraktogramme der mit 20 at% Lanthan dotierten Probe in einem Höhenliniengraphen über dem elektrischen Feld aufgetragen, dann ist zu sehen, dass die Texturänderung bei Feldstärken von ca. 2500-2750 V/mm einsetzt. Dies ist in Abbildung 4.40 sowohl für einen Neigungswinkel

von  $0^\circ$  als auch für einen Winkel von  $90^\circ$  gezeigt.

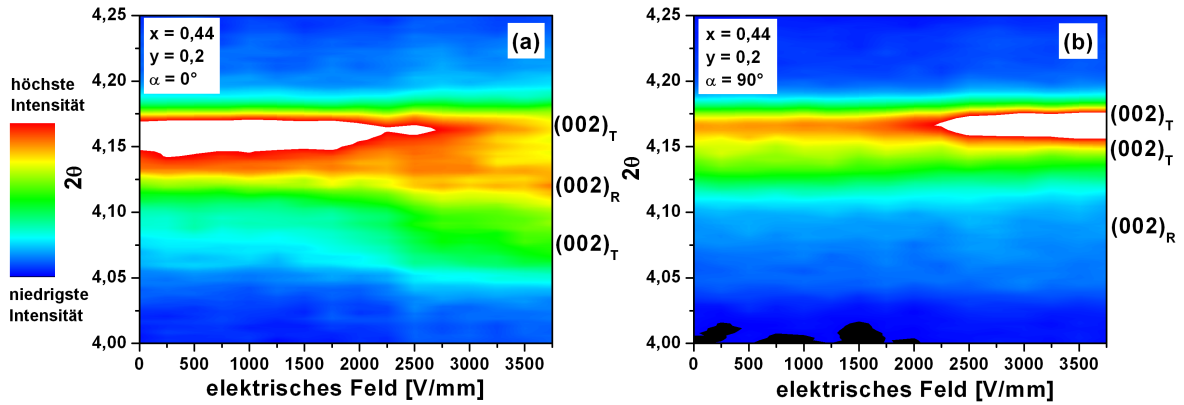


Abbildung 4.40: Entwicklung der Struktur als Funktion des elektrischen Feldes für mit 20 at% Lanthan dotiertes BF-PT. Gezeigt sind die Höhenliniengraphen für einen Neigungswinkel von  $0^\circ$  (a) und  $90^\circ$  (b).

Das mechanische Äquivalent der bisher gezeigten Strukturuntersuchungen als Funktion des elektrischen Feldes wurde am NRSF2<sup>3</sup> durchgeführt. Die Rohdaten der Neutronenbeugung als Funktion der uniaxialen mechanischen Belastung sind in Abbildung 4.41 gezeigt. Diese Höhenliniengraphen ermöglichen es, die Intensitätsveränderungen besser sichtbar zu machen. Dabei sind die schwarz eingefärbten Bereiche in Abbildung 4.41 hoher Intensität zuzuordnen, während weiße Bereiche niedriger Intensität zuzuordnen sind. Gezeigt sind Diffraktogramme sowohl bei ansteigender Belastung (unterstrichene Zahlen) als auch Entlastung. Da die Probe der Zusammensetzung  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3-0,39\text{PbTiO}_3$  während der Messung zerbrach, sind für dieses System keine Daten der Entlastung vorhanden. Außerdem sei nochmals darauf hingewiesen, dass sich Abbildung 4.41 (a)-(c) aus zwei getrennt gemessenen Diffraktogrammen zusammensetzt, da der Messbereich des Detektors für eine solch hohe tetragonale Verzerrung zu gering war. Bei Betrachtung der Höhenliniendiagramme ist zu sehen, dass sich bei Belastung die  $(200)$ -Reflexe der rhomboedrischen und tetragonalen Phase zu höheren  $2\theta$  verschieben. Dies ist für alle BF-PT-Systeme der Fall. Es fällt auf, dass es keine Verschiebung des  $(002)_T$ -Reflexes gibt. Lediglich die Reflexintensität scheint sich leicht zu verändern. Weiter ist deutlich zu sehen, wie der tetragonale und rhomboedrische  $(200)$ -Reflex mit zunehmender Lanthandotierung mehr und mehr überlappt, bis schließlich nur noch ein Reflex zu erkennen ist. Aus diesem Grund wurde von einer tiefer gehenden Analyse der Materialien mit mehr als 5 at% Lanthan abgesehen, denn es ist nicht möglich, diese Reflexe voneinander zu trennen und zu analysieren. Die Rohdaten der verbleibenden BF-PT-Systeme sind in Abbildung 4.42 nochmals als Oberflächengraph dargestellt. In diesem Graph sind sowohl die Änderungen in den Reflexlagen als auch die Änderung des Reflexüberlapps besser sichtbar.

An die Neutronenbeugungsdiffraktogramme, wie sie in den Abbildungen 4.41 und 4.42 gezeigt sind, wurde nun über Matlab eine Pearson-VII-Funktion angepasst, um das Materialverhalten weiter gehend zu analysieren. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.43 für die unbelastete Probe, die maximal belastete Probe und die entlastete Probe der Zusammensetzung

<sup>3</sup>Neutron Residual Stress Mapping Facility 2

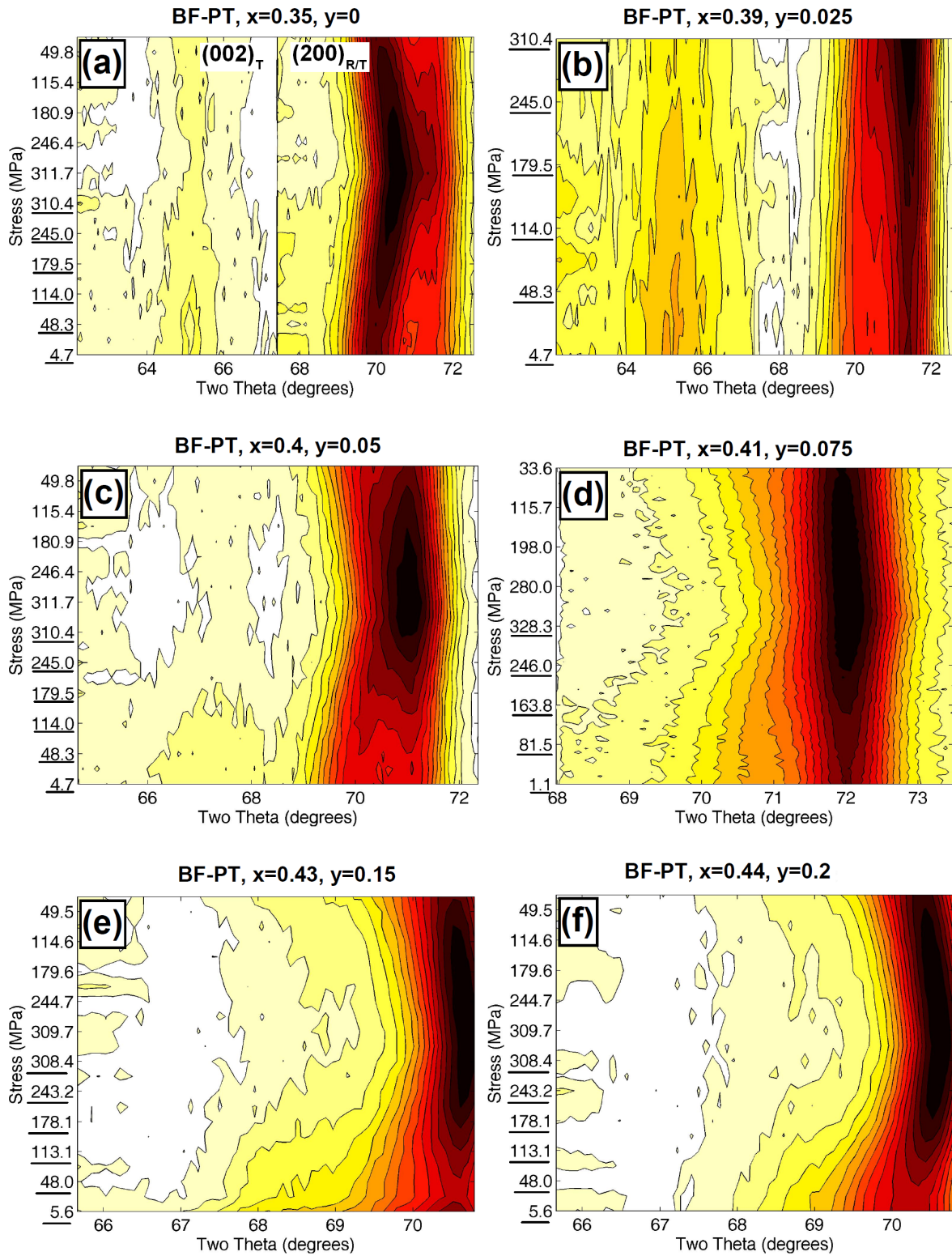


Abbildung 4.41: Entwicklung der Reflexintensitäten als Funktion der mechanischen Belastung für BF-PT mit 0 (a), 2,5 (b), 5 (c), 7,5 (d), 15 (e) und 20 at% (f). Gezeigt ist sowohl die Belastung (unterstrichene Zahlen), als auch die Entlastung. Weiß eingefärbte Bereiche zeigen niedrige Intensität, schwarz eingefärbte Bereiche hohe Intensität an.



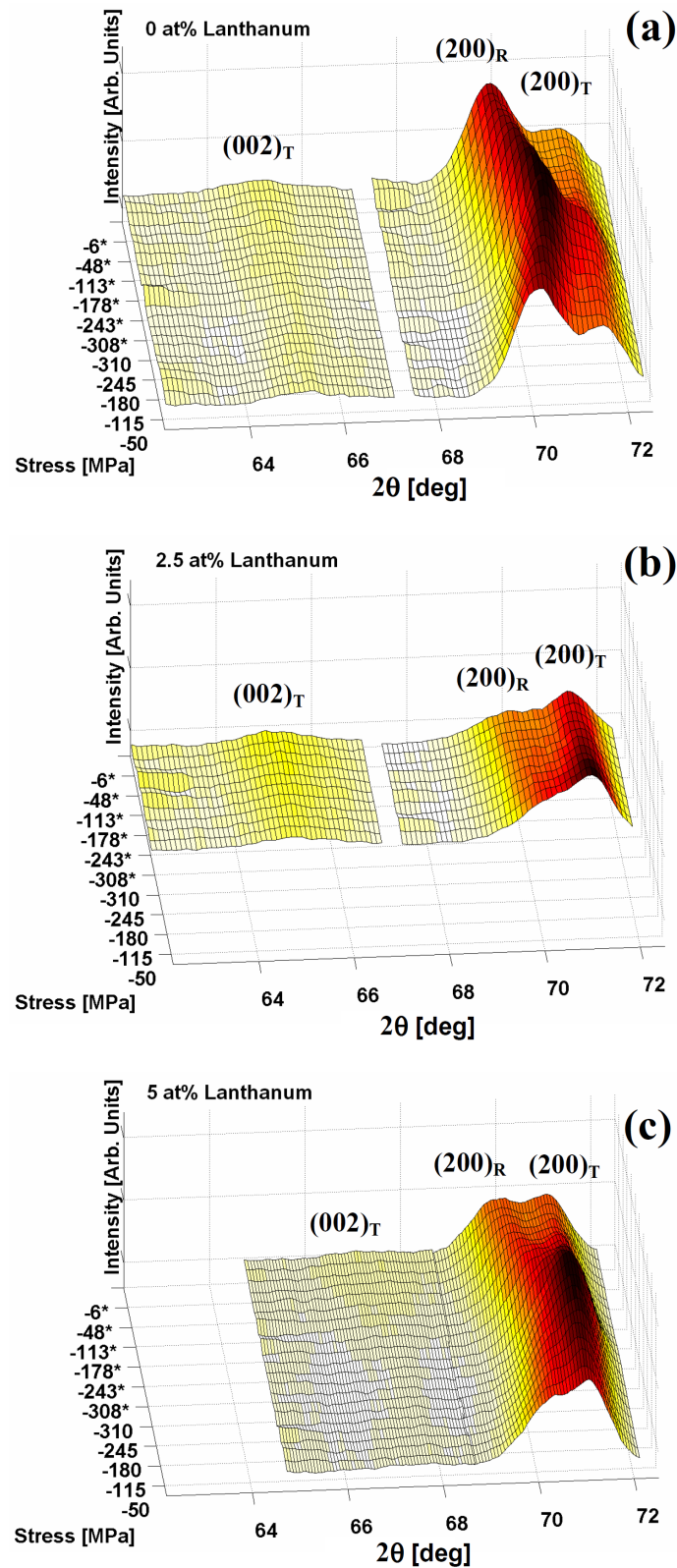


Abbildung 4.42: Oberflächengraph zur Darstellung der strukturellen Änderungen als Funktion der uniaxialen mechanischen Belastung für BF-PT mit 0 (a), 2,5 (b) und 5 (c) at% Lanthan. Gezeigt ist sowohl die Belastung (mit Stern markierte Zahlen), als auch die Entlastung.

$0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$  gezeigt. Zu sehen sind hier nur die  $\{200\}$  -Reflexe, da für die Lanthan-konzentrationen 0, 2,5 und 5 at% zwei Diffraktogramme pro Lastschritt aufgenommen werden mussten, und diese Diffraktogramme in Matlab separat angepasst wurden. Alle übrigen von Matlab ausgegebenen Kurven sind im Anhang C zu finden. Wie in Abbildung 4.43 zu sehen ist, lässt sich die gewählte Pearson-VII-Funktion gut an das Diffraktogramm anpassen. Gut erkennbar ist ebenfalls die Verschiebung der Reflexpositionen unter Belastung. Dabei fällt auf, dass die Verschiebung des rhomboedriscen Reflexes dominiert.

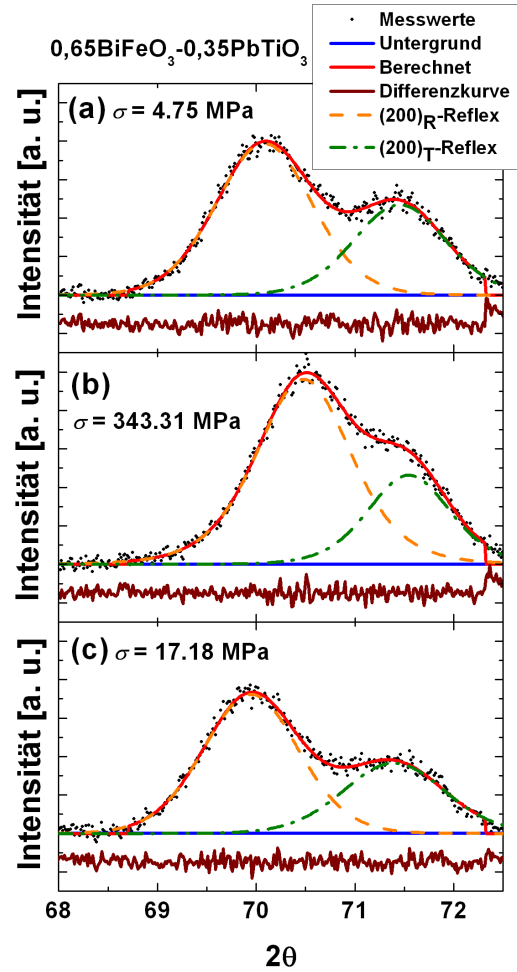


Abbildung 4.43: Darstellung der mit Matlab angepassten NRD-Profile am Beispiel des undotierten BF-PTs.

Die Veränderung der Reflexe drückt sich in den von Matlab extrahierten Intensitäten und Reflexpositionen aus, wobei sich aus den Reflexpositionen die Gitterdehnung gemäß Gleichung 4.8 und 4.9 errechnet.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (4.8)$$

$$\epsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl}(\sigma) - d_{hkl}(\sigma_0)}{d_{hkl}(\sigma_0)} \quad (4.9)$$

Dabei ist  $\lambda$  die verwendete Wellenlänge,  $\theta$  der Beugungswinkel,  $d_{hkl}$  der Gitterebenenabstand,  $d_{hkl}(\sigma)$  der Gitterebenenabstand bei angelegter mechanischer Spannung  $\sigma$  und  $d_{hkl}(\sigma_0)$  der

Gitterebenenabstand der unbelasteten Probe. Die errechneten Gitterdehnungen sind in Abbildung 4.44 über der mechanischen Spannung aufgetragen. Dabei fällt zunächst auf, dass die rhomboedrische  $(200)_R$ -Gitterebene in allen Materialien eine stärkere Dehnung aufweist als die tetragonale  $(200)_T$ - oder  $(002)_T$ -Gitterebene. Bei Betrachtung der errechneten Gitterdehnungen ist außerdem zu sehen, dass für die rhomboedrische  $(200)$ - und die tetragonale  $(002)$ -Gitterdehnung (0 und 5 at% Lanthan) nach Entlastung eine remanente Gitterdehnung zurückbleibt.

Aus den Gitterdehnungen können über lineare Regression intrinsische E-Moduli der jeweiligen kristallographischen Richtung bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 4.3 zusammen mit den in Kapitel 4.4 bestimmten makroskopischen E-Moduli aufgelistet. Wie schon aufgrund des in Abbildung 4.44 gezeigten Verhaltens zu vermuten war, besitzt die tetragonale Einheitszelle einen höheren E-Modul in  $[200]$ -Richtung als die rhomboedrische Einheitszelle. Auch die tetragonale  $[002]$ -Richtung zeigt einen höheren E-Modul. Im Vergleich zu den intrinsischen E-Moduli liegen die makroskopischen E-Moduli näher am Wert der rhomboedrischen  $[200]$ -Richtung. Bei Belastung liegen die makroskopischen Werte zwar etwas höher, dennoch liegen die E-Moduli der tetragonalen Zelle immer noch deutlich oberhalb der E-Moduli der rhomboedrischen Zelle.

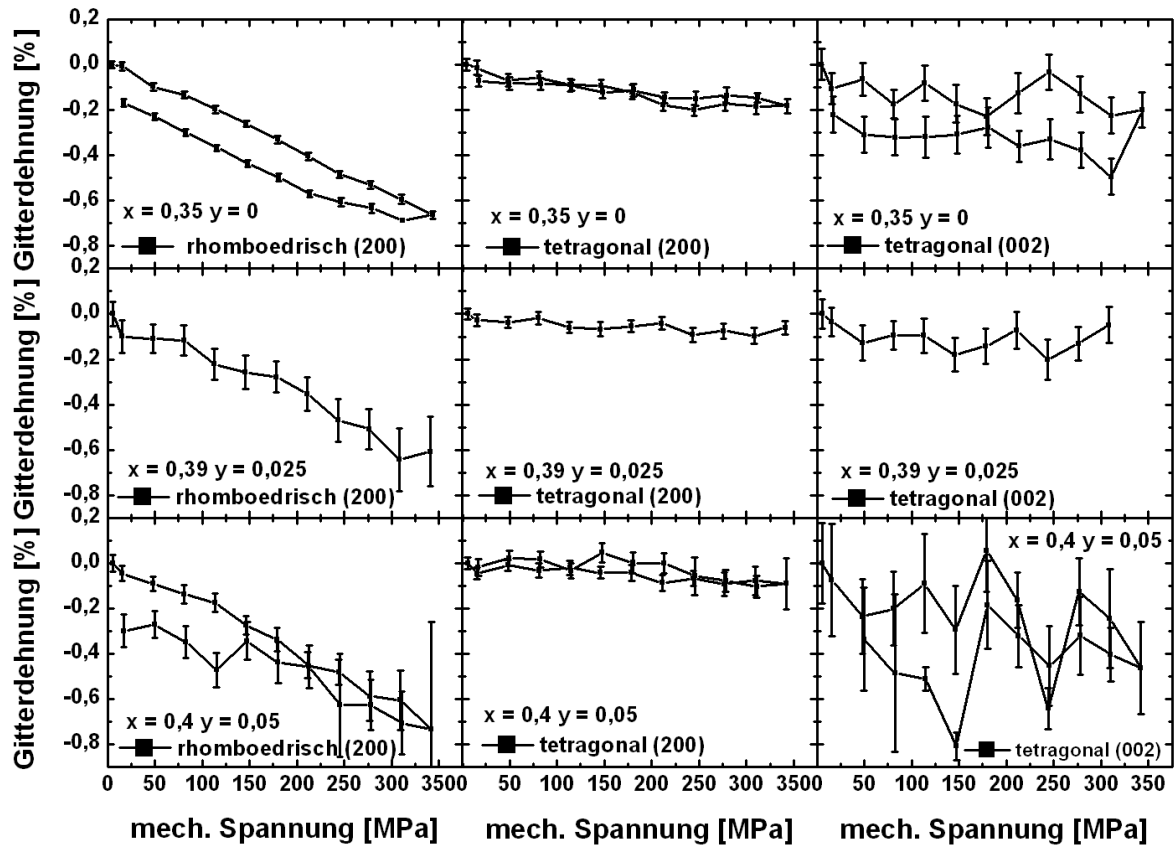


Abbildung 4.44: Gitterdehnung der rhomboedrischen und tetragonalen Einheitszelle über der äußeren mechanischen Spannung für  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ .

Intensitätsänderungen als Funktion der mechanischen Spannung sind in Abbildung 4.45 gezeigt, wobei die Pfeile in (a) die Richtung der Spannungsänderung kennzeichnen. Die In-



Tabelle 4.3: Intrinsische E-Moduli der rhomboedrischen und tetragonalen Einheitszelle von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$ , im Vergleich zu den extrinsischen E-Moduli der unbelasteten und belasteten Probe.

x PT	y Lanthan	E (200) <sub>R</sub> [GPa]	E (200) <sub>T</sub> [GPa]	E (002) <sub>T</sub> [GPa]	E <sub>init</sub> [GPa]	E <sub>Last</sub> [GPa]
0,35	0	52	216	236	40	76
0,39	0,025	55	496	492	60	77
0,4	0,05	54	358	182	60	83

tensitätsänderungen der undotierten Probe in Abbildung 4.45 (a) zeigen, dass die Intensität des rhomboedrischen Reflexes bei Belastung ansteigt, während die der beiden tetragonalen Reflexe konstant bleibt. Bei Entlastung steigt die Intensität des tetragonalen (200)-Reflexes jedoch an und führt zu einer höheren Intensität der entlasteten Probe. Eine höhere Intensität nach Entlastung ist allerdings ebenfalls beim (200)-Reflex der rhomboedrischen Phase zu beobachten. Der tetragonale (002)-Reflex zeigt währenddessen keinerlei spannungsabhängige Änderungen. Ein Anstieg in den (200)-Reflexintensitäten ist auch in den Daten der mit 2,5 at% Lanthan dotierten Probe (Abb. 4.45 (b)) zu erkennen, wobei der Anstieg des tetragonalen (200)-Reflexes leicht höher ausfällt als in Abbildung 4.45 (a). Der tetragonale (002)-Reflex zeigt, wie auch im Fall der undotierten Probe, keinerlei spannungsabhängige Änderungen. Für die mit 5 at% Lanthan dotierte Zusammensetzung (Abb. 4.45 (c)) fällt die Intensitätsänderung des tetragonalen (200)-Reflexes stärker aus als die des rhomboedrischen (200)-Reflexes. Dabei bleibt das Verhalten des (002)-Reflexes unverändert. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Reflexen, wie beispielsweise eine Abnahme der (002)<sub>T</sub>-Intensität bei gleichzeitiger Zunahme der (200)<sub>T</sub>-Intensität, sind nicht zu erkennen, vielmehr scheint die Intensitätsentwicklung der einzelnen Reflexe über der mechanischen Spannung unabhängig voneinander zu sein.

Einen weiteren Einblick in die spannungsinduzierten Änderungen liefern die am WAND<sup>4</sup> gemessenen Diffraktogramme. In Abbildung 4.46 sind diese für die niedrig dotierten Materialien gezeigt. Hier entsprechen 90° Neigungswinkel einem parallel zur vorherigen Belastungsrichtung ausgerichteten Beugungsvektor, während 0° Neigungswinkel einem senkrecht zur Belastungsrichtung ausgerichteten Beugungsvektor zuzuordnen sind. Der in der Abbildung eingerahmte Bereich soll die Lage des tetragonalen (002)-Reflexes hervorheben. Es ist keine Änderung in der {200}-Reflexintensität als Funktion des Neigungswinkels zu erkennen, weder für die undotierte Probe (Abb. 4.46 (a)), noch für die mit 5 at% Lanthan dotierte Probe (Abb. 4.46 (a)). Mit Änderung des Neigungswinkels ändern sich Reflexbreite und Intensität, da sich das durchstrahlte Volumen beim Kippen der Probe ändert. Dennoch bleiben die relativen Intensitätsverhältnisse unverändert. Im Gegensatz dazu ist in den höher dotierten Materialien eine deutliche Texturänderung sichtbar (siehe Abb. 4.47). Auch hier wurde der (002)-Reflex der tetragonalen Phase über einen Rahmen hervorgehoben. Es zeigt sich deutlich eine Zunahme in der Intensität des (002)-Reflexes für alle Systeme, wobei die Zunahme der (002)-Reflexintensität größer ist als

<sup>4</sup>Wide Angle Neutron Diffractometer

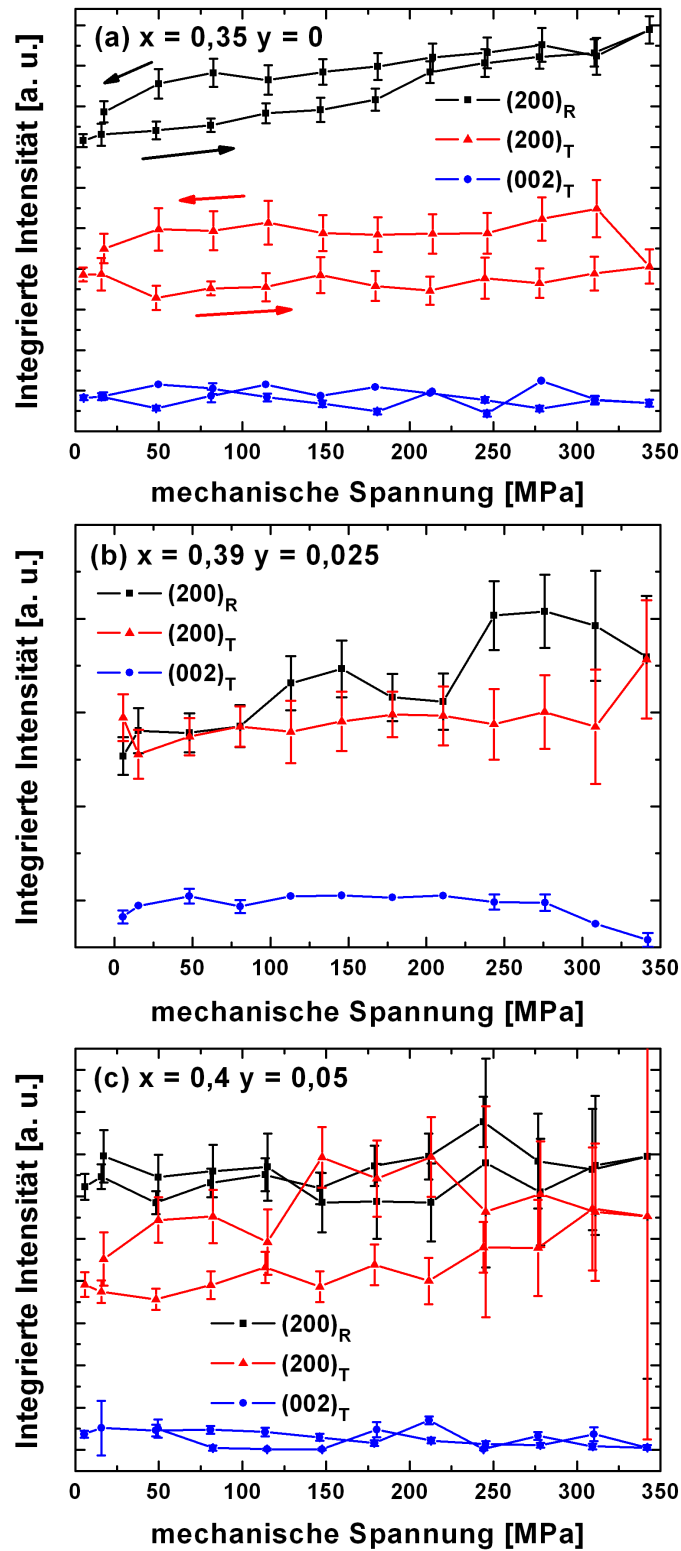


Abbildung 4.45: Änderung der integrierten Intensität als Funktion der uniaxialen Belastung für 0 (a), 2,5 (b) und 5 at% Lanthan (c).

die durch das Kippen der Probe induzierte Änderung der Reflexintensitäten. Besonders stark ausgeprägt ist dies für die Zusammensetzung mit 10 at% Lanthan (Abb. 4.47 (a)), die eine deutliche Zunahme in der (002)-Intensität aufweist. Für die mit 15 und 20 at% dotierten Zusammensetzungen (Abb. 4.47 (b) und (c)) ist die Textur aufgrund des höheren Reflexüberlapps nicht so gut sichtbar.

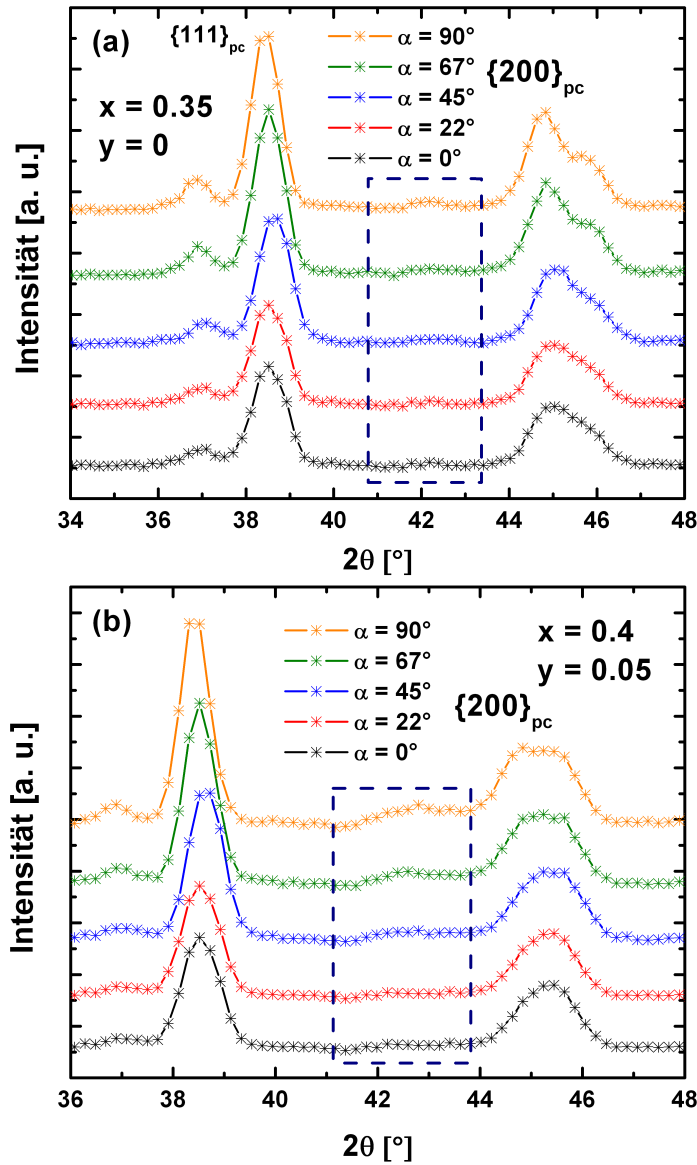


Abbildung 4.46: Diffraktogramme der zuvor am NRSF2 gemessenen Proben zur Erfassung einer remanenten Textur in BF-PT mit 0 und 5 at% Lanthan, gemessen am WAND.

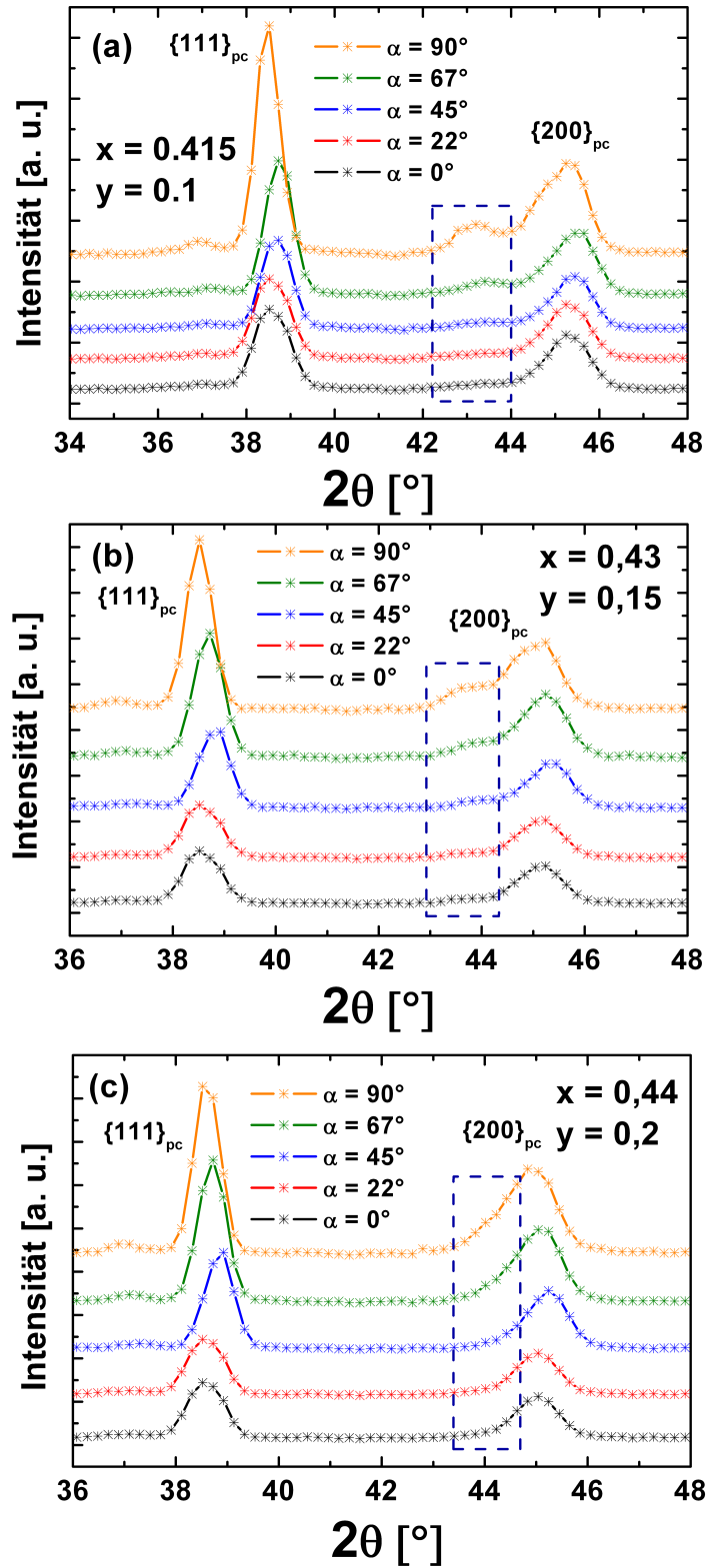


Abbildung 4.47: Diffraktogramme der zuvor am NRSF2 gemessenen Proben zur Erfassung einer remanenten Textur in BF-PT mit 10, 15 und 20 at% Lanthan, gemessen am WAND.

## 4.6 Eigenschaften als Funktion der Temperatur

Temperaturabhängige Messungen waren aus zweierlei Hinsicht von Interesse. Zum einen handelt es sich bei  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  um ein Hochtemperaturpiezoelektrikum, und zum anderen können temperaturabhängige Änderungen in der Struktur oder den elektrischen Eigenschaften zum Verständnis des Materialverhaltens beitragen. Daher wurde die Struktur, die Permittivität und der piezoelektrische Koeffizient als Funktion der Temperatur erfasst. Dies ermöglicht unter anderem die Ermittlung der Curie-Temperatur und der Depolarisationstemperatur.

Röntgenbeugungsexperimente bei Temperaturen bis 650 °C zeigten einen deutlichen Rückgang der tetragonalen Verzerrung mit der Temperatur. Dies ist in Abbildung 4.48 anhand der undotierten Volumen-MPB-Probe veranschaulicht. Die unterbrochene Linie soll dabei die temperaturinduzierten Änderungen besser sichtbar machen. Durch Erhöhen der Temperatur auf 300 °C wird die Aufspaltung der tetragonalen  $\{100\}$  - und  $\{110\}$  -Reflexe reduziert. Bei 650 °C besitzt die Probe kubische Struktur, und es ist keine Reflexaufspaltung mehr zu erkennen. Diese Entwicklung ist reversibel, wie das nach dem Abkühlen gemessene Diffraktogramm zeigt. Es sind keinerlei neue Fremdphasen zu erkennen, und die Reflexaufspaltung nimmt den gleichen Wert an wie vor der Wärmebehandlung. Dies zeigt, dass die Ergebnisse repräsentativ sind und nicht durch etwaige Verluste an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oder  $\text{PbO}$  in irgendeiner Weise verfälscht wurden.

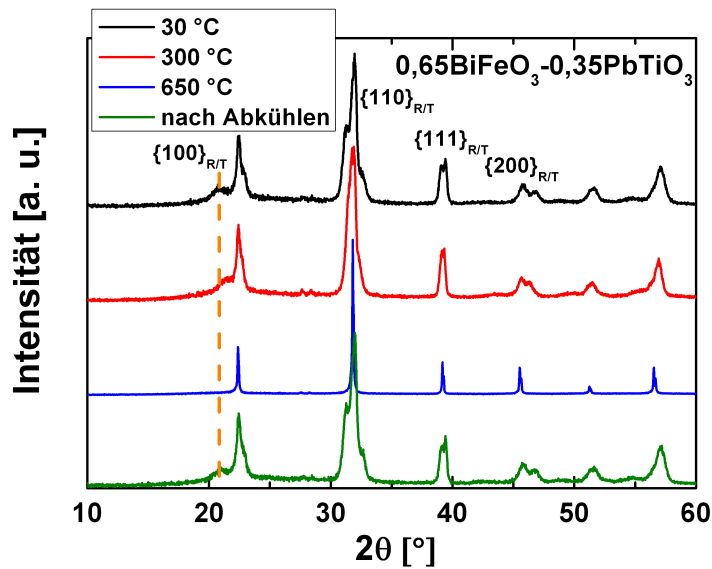


Abbildung 4.48: Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung  $0.65\text{BiFeO}_3-0.35\text{PbTiO}_3$  bei verschiedenen Temperaturen. Gezeigt ist das Beugungsbild der Probe bei 30, 300 und 650 °C. Ebenfalls gezeigt ist die Probe nach Abschluss der Temperaturbehandlung.

Um die Änderungen in der Struktur besser zu erfassen, wurden die Gitterparameter über Rietveld-Verfeinerung ermittelt. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind in Abbildung 4.49

(a)-(h) sowie im Anhang D zu finden. Wie auch schon in Abbildung 4.48 zu erkennen war,

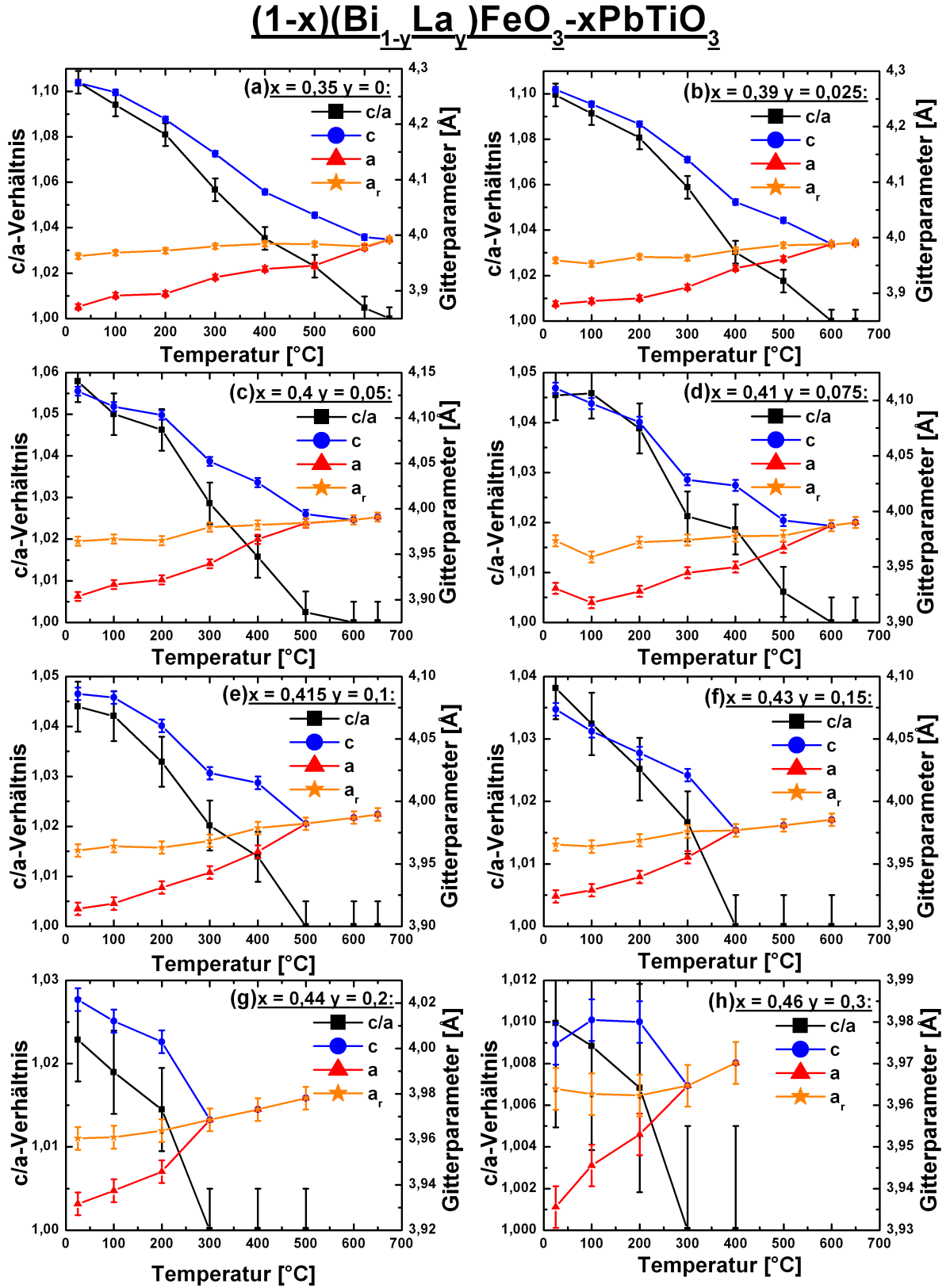


Abbildung 4.49: Gitterparameter und c/a-Verhältnis der Volumen-MPB Materialien als Funktion der Temperatur.

ist eine Temperaturerhöhung mit einer Abnahme der tetragonalen Verzerrung verbunden. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Ausdehnung der tetragonalen  $a$ -Achse zu, während sich die Ausdehnung der  $c$ -Achse verkleinert. Zusammen ergibt sich so eine nahezu lineare Reduktion von  $c/a$  über der Temperatur. Der rhomboedrische Gitterparameter  $a_r$  zeigt dagegen einen gleichmäßigen linearen Anstieg. Ist die Curie-Temperatur erreicht oder überschritten, fallen im Graphen die Punkte der rhomboedrischen und tetragonalen Einheitszelle zusammen, da das Material nun kubische Struktur besitzt. Je höher die Lanthankonzentration ist, desto eher ist dies der Fall. Eine Temperaturerhöhung führt dann zu einer gleichmäßigen Ausdehnung des Gitterparameters der kubischen Einheitszelle. Das eben beschriebene Verhalten ist für alle Zusammensetzungen gültig. Während die tetragonale Verzerrung über der Temperatur linear abnimmt, bleibt die Entwicklung als Funktion der Lanthankonzentration erhalten. Dies ist in Abbildung 4.50 gezeigt. Für jede Temperatur wurde eine exponentiell abfallende Kurve an die Datenpunkte angepasst, um den Verlauf besser erfassen zu können. Für die Anpassung der Ausgleichskurven wurden alle Datenpunkte mit  $c/a \geq 1$  verwendet, wobei nur der erste Punkt mit  $c/a = 1$  mit einbezogen wurde. Alle Punkte höherer Temperaturen mit  $c/a = 1$  wurden nicht berücksichtigt. Die in Abbildung 4.50 gezeigte Auftragung macht deutlich, dass das  $c/a$ -Verhältnis als Funktion der Lanthankonzentration auch bei erhöhter Temperatur weiterhin einem exponentiellen Abfall folgt. Dabei kommt es mit steigender Temperatur lediglich zu einer Verschiebung der Kurven parallel zur  $y$ -Achse. Eine Ausnahme bilden die Werte, die bei 400 °C gemessen wurden. Für diese Messungen ist der Kurvenverlauf nahezu linear.

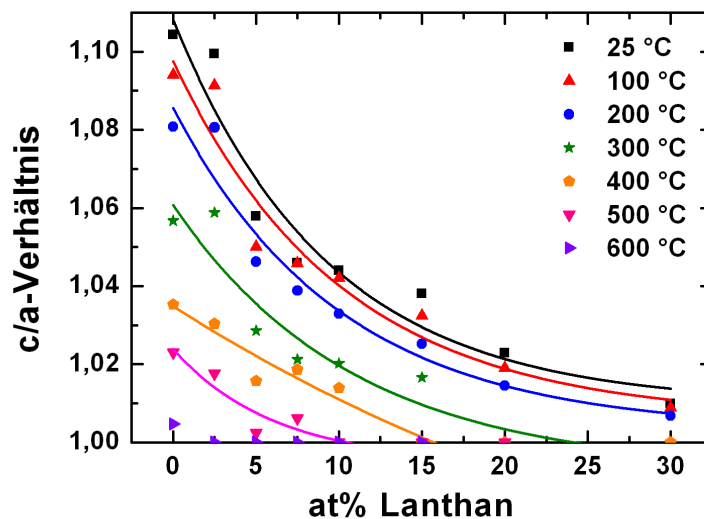


Abbildung 4.50: Tetragonale Verzerrung als Funktion der Lanthankonzentration für verschiedene Temperaturen.

Aus den Gitterparametern lassen sich auch die Volumina der tetragonalen und rhomboedrischen Einheitszelle errechnen. Diese sind in Abbildung 4.51 bzw. 4.52 über der Temperatur aufgetragen, wobei oberhalb der Curie-Temperatur die Volumina der kubischen Struktur aufgetragen sind. So ist in Abbildung 4.51 zu sehen, dass die Systeme mit 0 und 2,5 at%

Lanthan beide eine negative thermische Ausdehnung der tetragonalen Phase zeigen, und dass das Volumen mit der Temperatur abnimmt. Ab einer Temperatur von ca 500°C ändert sich

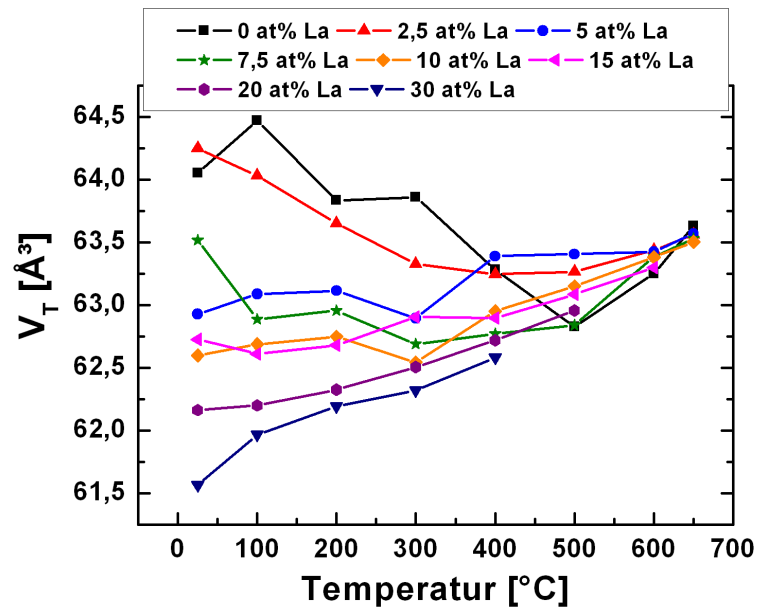


Abbildung 4.51: Volumen der tetragonalen Einheitszelle als Funktion der Temperatur für verschiedene Dotierkonzentrationen. Datenpunkte, die oberhalb der Curie-Temperatur aufgenommen wurden, entsprechen dem Volumen der kubischen Struktur.

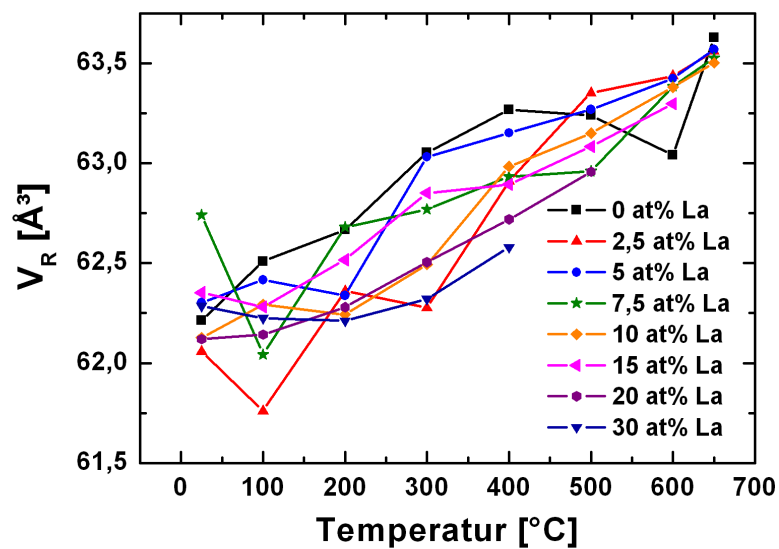


Abbildung 4.52: Volumen der rhomboedrischen Einheitszelle als Funktion der Temperatur für verschiedene Lanthangehalte. Datenpunkte, die oberhalb der Curie-Temperatur aufgenommen wurden, entsprechen dem Volumen der kubischen Struktur.



dieses Verhalten, und das Volumen der tetragonalen Phase nimmt wieder zu. Dies geschieht schon deutlich unterhalb der Curie-Temperatur. Zu sehen ist dies in Abbildung 4.51 für die undotierte Probe, deren Curie-Temperatur bei  $\approx 661^\circ\text{C}$  gefunden wurde. Wird die Lanthankonzentration auf 5 bzw. 7,5 at% Lanthan erhöht, nimmt die Steigung des Volumenabfalls stark ab, wobei das Volumen bis ca.  $400^\circ\text{C}$  nahezu konstant bleibt. Ab  $400^\circ\text{C}$  findet dann ein leichter Anstieg des Volumens statt. Dieses Verhalten ist bis zu einer Dotierkonzentration von 15 at% Lanthan sichtbar, allerdings beginnt hier das Volumen bereits ab einer Temperatur von ca.  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  zuzunehmen. Für alle höheren Lanthankonzentrationen steigt das Volumen immer mit steigender Temperatur an. Gleiches gilt für das Volumen der rhomboedrischen Einheitszelle, wie in Abbildung 4.52 gezeigt. Eine Erhöhung der Temperatur resultiert bei der rhomboedrischen Einheitszelle generell in einer Erhöhung des Volumens. Obwohl die Streuung der Daten vergleichsweise groß ist, bleibt der generelle Trend sichtbar. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Materialien ist nicht auszumachen.

Einen weiteren Einblick in das Materialverhalten als Funktion der Temperatur liefern die Messungen der Permittivität über der Temperatur, die in Abbildung 4.53 (a) und (b) für 100 kHz gezeigt sind. Die maximale Permittivität wird dabei für die Bestimmung der Curie-Temperatur herangezogen. Es ist in Abbildung 4.53 (a) und (b) gut zu sehen, wie sich mit zunehmender Lanthandotierung die Lage des Permittivitätsmaximums zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Ausgehend von der undotierten Probe steigt die maximal erreichbare Permittivität von 7820 bis zu einer Lanthankonzentration von 7,5 at% auf Werte von 20830 an (Abbildung 4.53 (a)). Oberhalb von 7,5 at% Lanthan (Abbildung 4.53 (b)) beginnt die maximal erreichte Permittivität wieder abzunehmen, bis ein Wert von 4540 erreicht ist. Die mit 30 at% dotierte Probe unterscheidet sich am stärksten vom Verhalten der übrigen Zusammensetzungen, da deren Übergang über einen breiten Temperaturbereich verschmiert ist. Außerdem zeigt diese Probe eine deutliche Abhängigkeit der Permittivität von der Frequenz. Dies ist in Abbildung 4.54 gezeigt. Wie zu sehen ist, führt eine Erhöhung der Frequenz zu einer Verschiebung des Permittivitätsmaximums zu höheren Temperaturen.

Lanthandotierung wirkt sich jedoch nicht nur auf die Permittivität aus, sondern auch auf den dielektrischen Verlust der Materialien. Dieser ist in Abbildung 4.55 (a) und (b) gezeigt. Lanthandotierung reduziert die dielektrischen Verluste, die etwa durch elektrische Leitfähigkeit auftreten. Dennoch steigt auch bei hohen Lanthangehalten (Abbildung 4.55 (b)) der dielektrische Verlust bei Temperaturen von mehr als  $400^\circ\text{C}$  steil an. Ebenso wie bei der Permittivität ist auch in den Verlustkurven ein lokales Maximum zu erkennen. Mit zunehmender Lanthankonzentration im Material verschiebt sich dieses lokale Maximum ebenso wie das Permittivitätsmaximum zu niedrigeren Temperaturen. Auch die Höhe des Maximums nimmt ab mit zunehmendem Lanthangehalt.

Als eine für Piezoelektrika wichtige Größe wurde auch der piezoelektrische Koeffizient  $d_{33}$  in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.56 (a) und (b) aufgetragen. Für niedrige Lanthankonzentrationen (Abbildung 4.56 (a)) gibt es zwei Punkte zu nennen. Zunächst werden, wie auch in Abschnitt 4.3 gezeigt, selbst bei einem Polungsfeld von  $8\text{ kV/mm}$  nur sehr geringe Werte für  $d_{33}$  erreicht, solange

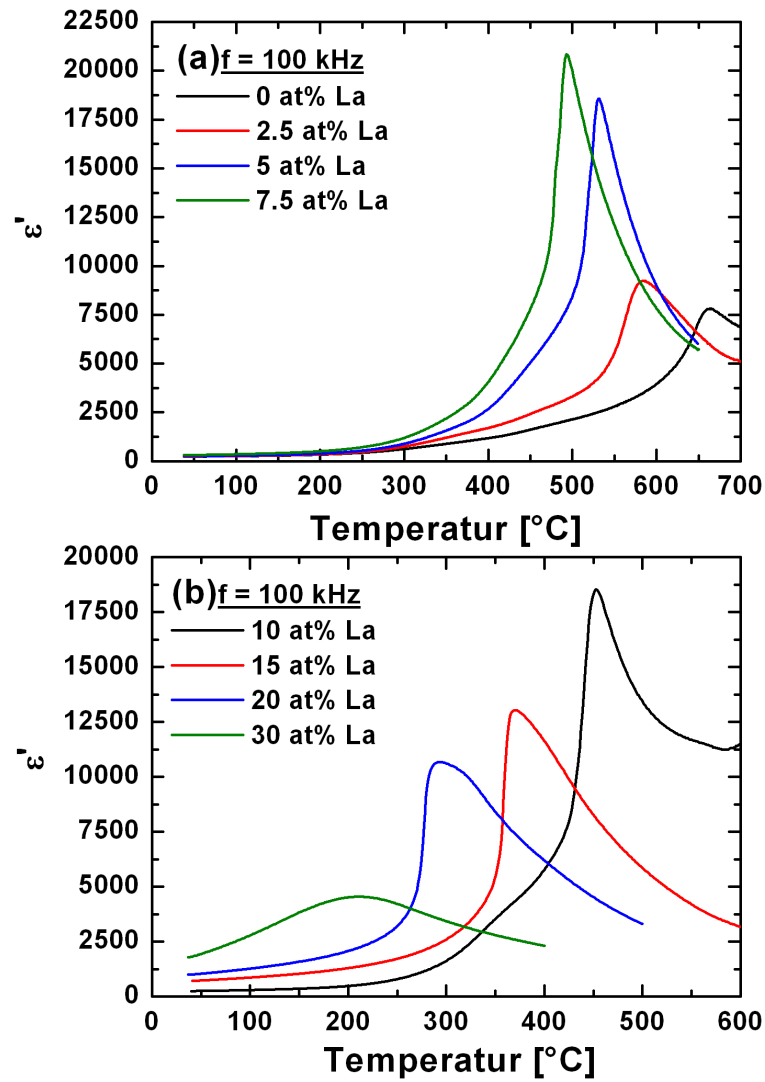


Abbildung 4.53: Permittivität als Funktion der Temperatur für verschiedene Lanthandotierungen.

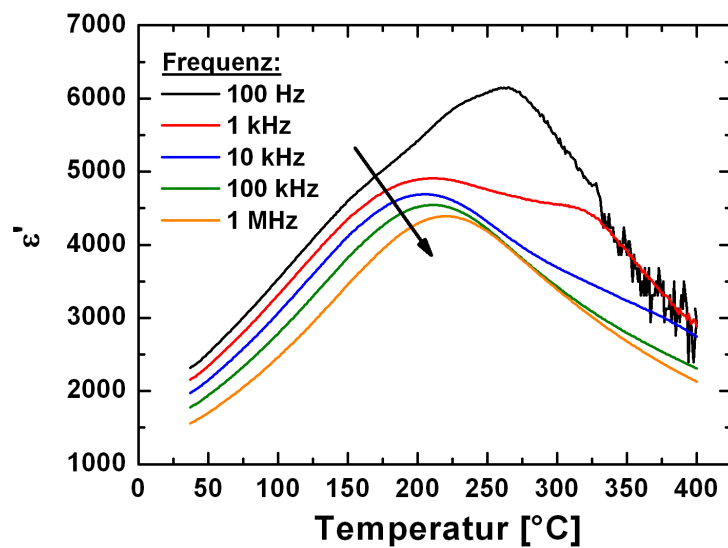


Abbildung 4.54: Dielektrische Permittivität von  $0.54(\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3})\text{FeO}_3-0.46\text{PbTiO}_3$  als Funktion der Temperatur für verschiedene Frequenzen.

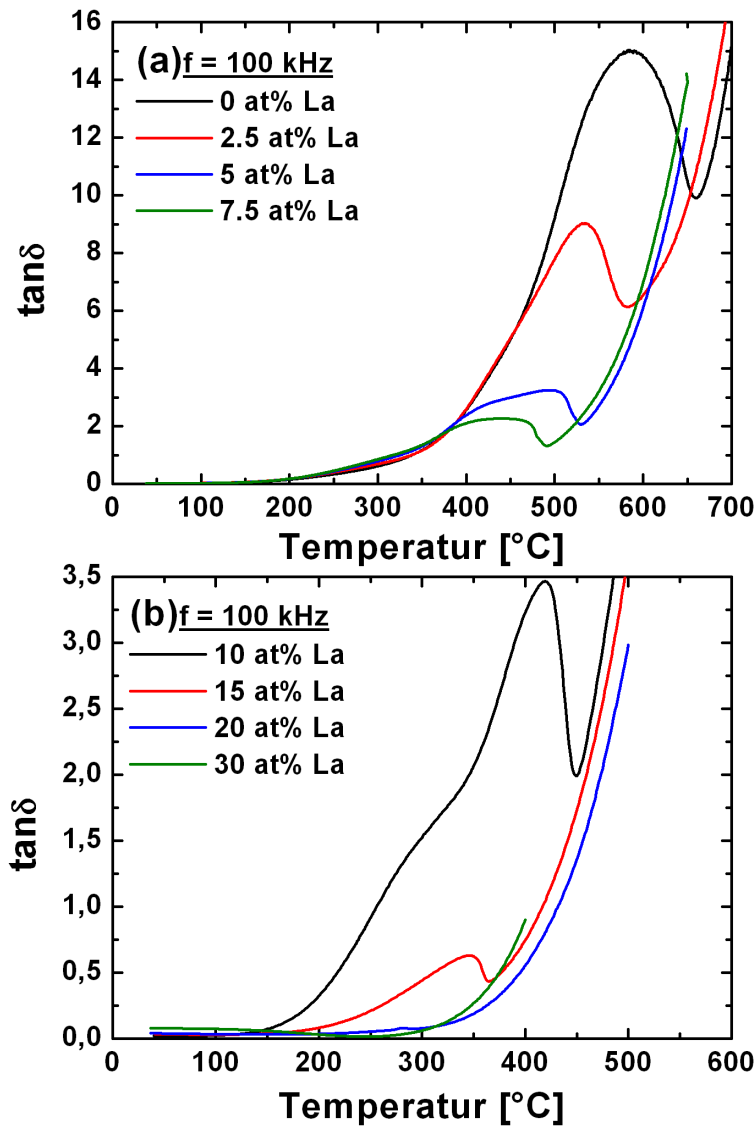


Abbildung 4.55: Dielektrischer Verlust als Funktion der Temperatur für verschiedene Lanthandotierungen.

die Lanthankonzentration unterhalb von 7,5 at% liegt. Des weiteren führt eine Temperaturerhöhung auf mehr als 500  $^{\circ}\text{C}$  zu einer derart hohen Leitfähigkeit, dass der Frequenzgenerator die Anregungsspannung nicht mehr aufrecht erhalten kann. Aus diesem Grund konnten keine Werte für Temperaturen oberhalb 500  $^{\circ}\text{C}$  aufgenommen werden. Daher können auch keine Aussagen über die Depolarisationstemperatur  $T_d$  für Konzentrationen von 0, 2,5 und 5 at% Lanthan getroffen werden. Erst für die mit 7,5 at% Lanthan dotierte Probe wird die Depolarisationstemperatur überschritten. Dabei steigt der Wert des piezoelektrischen Koeffizienten bei Annäherung an  $T_d$  zunächst an und fällt dann rapide auf nahezu Null ab. Eine Ausnahme bildet  $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3\text{-}0,46\text{PbTiO}_3$ , das einen sofortigen exponentiellen Abfall mit der Temperatur zeigt. Die  $d_{33}$ -Werte liegen für Zusammensetzungen mit 10-20 at% Lanthan höher als bei den niedrig dotierten Materialien, wobei hier zum Vergleich auch eine PZT-Probe<sup>5</sup>

<sup>5</sup>PIC151, PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland

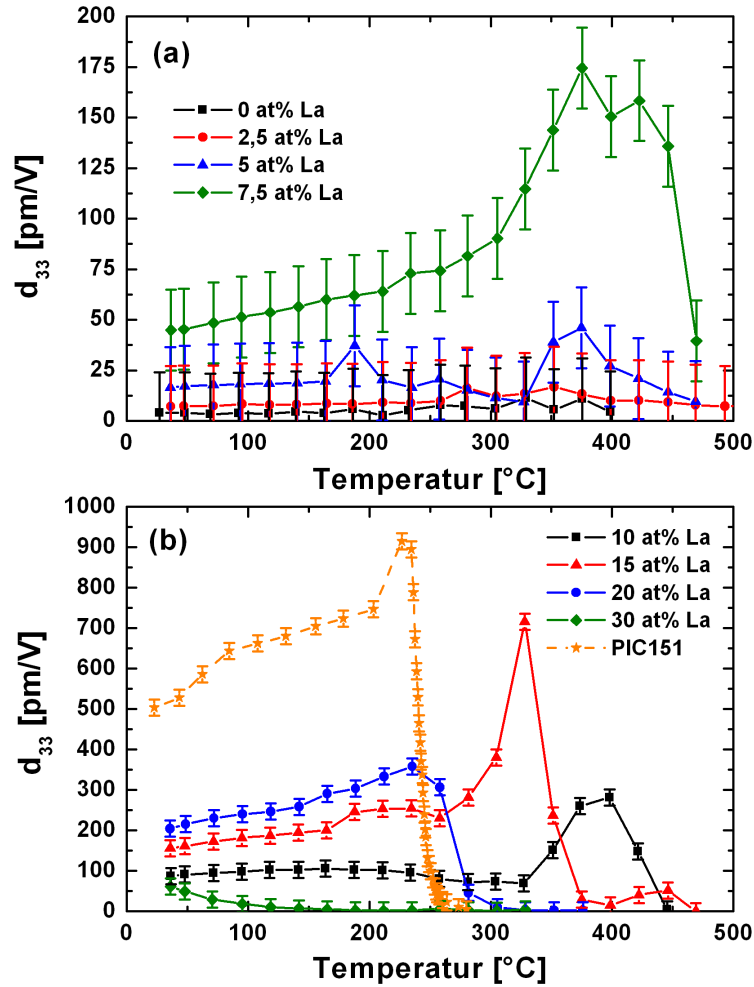


Abbildung 4.56: Verlauf des piezoelektrischen Koeffizienten über der Temperatur für 0-7,5 at% Lanthan (a) und 10-30 at% Lanthan (b). Zum Vergleich ist ebenfalls eine an PZT (PIC151) durchgeführte Messung gezeigt.

gezeigt ist. Vor Erreichen der Depolarisationstemperatur können bei dem vorausgehenden Anstieg sehr hohe Werte erreicht werden. Diese betragen ca. 700 pm/V für 15 at% Lanthan und ca. 900 pm/V für PIC151. Neben der Tatsache, dass PZT wesentlich höhere Ausgangswerte in  $d_{33}$  zeigt, ist ebenfalls der Anstieg nahe  $T_d$  stärker ausgeprägt als bei den meisten BF-PT-Proben. Bei BF-PT ist der Anstieg bis ca. 200 °C vergleichsweise gering und nimmt erst dann stark zu.

Um den Verlauf der Depolarisationstemperatur besser visualisieren zu können, wurden diese aus den  $d_{33}(T)$ -Graphen ermittelt. Dazu wurde, wie in Abbildung 4.57 am Beispiel PZT gezeigt, die 1. Ableitung gebildet und der Wert der höchsten Steigung als  $T_d$  extrahiert. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind zusammen mit der zuvor bestimmten Curie-Temperatur in Abbildung 4.58 über der Lanthankonzentration aufgetragen. Ebenfalls gezeigt ist die Differenz zwischen  $T_d$  und  $T_c$ . Es ist zu erkennen, dass die Werte der Depolarisationstemperatur dem gleichen nahezu linearen Trend folgen, wie die Curie-Temperatur und so stetig mit zunehmender Lanthandotierung abnehmen. Dabei liegen die Werte für  $T_d$  immer zwischen 19 und 35 °C unter der Curie-Temperatur. Eine Ausnahme bildet erneut die höchstdotierte Zusammensetzung.

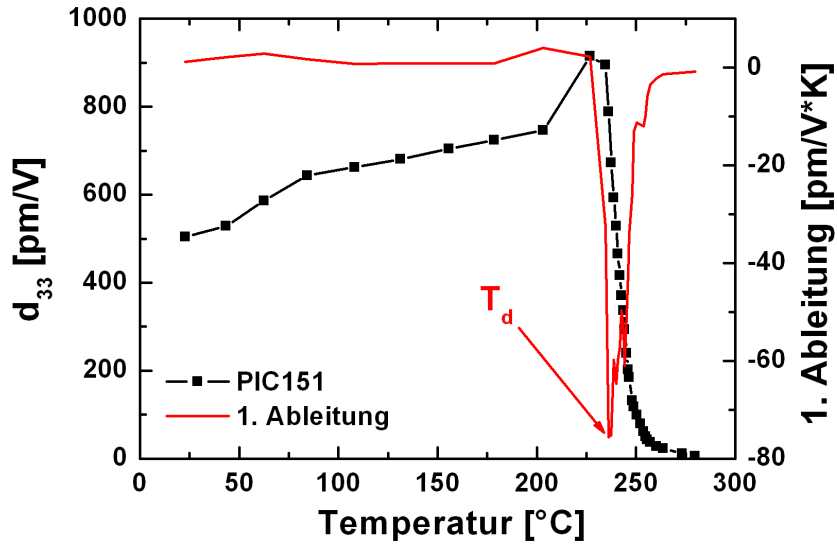
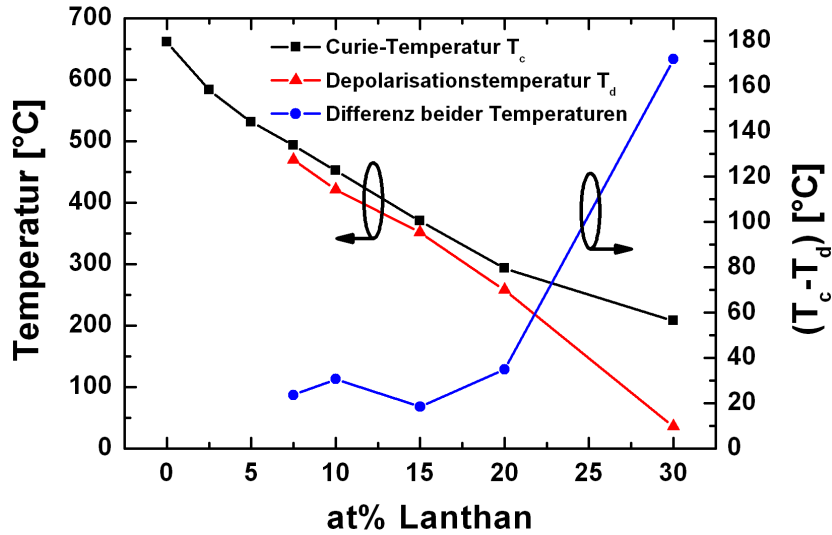


Abbildung 4.57: Auswertungsbeispiel zur Ermittlung der Depolarisationstemperatur am Beispiel PZT


 Abbildung 4.58: Curie-Temperatur  $T_c$  und Depolarisationstemperatur  $T_d$  als Funktion der Lanthando- tierung. Gezeigt ist ebenfalls die Abweichung von  $T_d$  von der Curie-Temperatur.

zung, die bereits bei 36 °C depolarisiert. Zum Vergleich sind  $T_d$ , die über Permittivitätsmessung bestimmte Curie-Temperatur  $T_c^{DK}$ , die Differenz  $(T_c^{DK} - T_d)$  und die über das Hochtemperatur- röntgen ermittelten Curie-Temperaturen  $T_c^{XRD}$  in Tabelle 4.4 zusammenfassend aufgelistet. Ebenfalls enthalten sind die zur Curie-Temperatur gehörigen maximalen Permittivitäten. Für die über das Hochtemperaturröntgen bestimmten Curie-Temperaturen können nur Tempera- turintervalle angegeben werden, da die Schrittweite in der Temperatur aus Zeitgründen 100 °C betrug. Da für 0, 2,5 und 5 at% Lanthan keine Depolarisationstemperaturen ermittelt werden konnten, gibt es auch für die Differenz  $(T_c^{DK} - T_d)$  keine Werte. Aus Tabelle 4.4 ist zu sehen, dass die aus der Permittivität ermittelten Curie-Temperaturen mit den über das HT-XRD ermittelten Temperaturintervallen zusammenpassen. Abweichungen vom Temperaturintervall der XRD-Messung, wie sie für die undotierte Probe und die mit 7,5 at% Lanthan dotierte Pro-

be zu finden sind, sind geringfügig und werden deshalb Messungenauigkeiten zugesprochen.

Tabelle 4.4: Curie-Temperaturen bestimmt mittels Hochtemperaturrentgenstrukturanalyse  $T_c^{XRD}$  und temperaturabhängiger Permittivitätsmessung  $T_c^{DK}$ , sowie entsprechende Depolarisationstemperaturen  $T_d$  der verschiedenen BF-PT-Systeme. Ebenfalls gelistet sind die zur Curie-Temperatur gehörigen maximalen Permittivitäten, sowie die Differenz aus Curie- und Depolarisationstemperatur ( $T_c^{DK}-T_d$ ).

x PT	y Lanthan	$T_c^{XRD}$ [°C]	$T_c^{DK}$ [°C]	$T_d$ [°C]	$(T_c^{DK}-T_d)$ [°C]	maximale Permittivität
0,35	0	600-650	661 $\pm$ 5	N/A	N/A	7820 $\pm$ 10
0,39	0,025	500-600	583 $\pm$ 5	N/A	N/A	9230 $\pm$ 10
0,4	0,05	500-600	531 $\pm$ 5	N/A	N/A	18570 $\pm$ 10
0,41	0,075	500-600	493 $\pm$ 5	469 $\pm$ 5	24	20830 $\pm$ 10
0,415	0,1	400-500	452 $\pm$ 5	421 $\pm$ 5	31	18540 $\pm$ 10
0,43	0,15	300-400	370 $\pm$ 5	352 $\pm$ 5	19	13040 $\pm$ 10
0,44	0,2	200-300	293 $\pm$ 5	258 $\pm$ 5	35	10680 $\pm$ 10
0,46	0,3	200-300	208 $\pm$ 5	36 $\pm$ 5	172	4540 $\pm$ 10

# Kapitel 5

## Diskussion

Die Diskussion der Messergebnisse wird in vier Hauptpunkte unterteilt. Begonnen wird mit der Betrachtung der strukturellen Eigenschaften von BF-PT, die in den Kapiteln 4.1 und 4.2 gezeigt wurden. Dies soll einleitend für die danach folgende Korrelation der strukturellen Aspekte mit dem Schaltverhalten von BF-PT sein. Im Anschluss wird der Blickwinkel gewechselt und die strukturellen Änderungen, die über eine externe Belastung induziert werden, betrachtet und diskutiert. Beobachtungen, die speziell die in Kapitel 4.6 gezeigten Messungen betreffen, werden in einem eigenem Kapitel gesondert behandelt.

### 5.1 Strukturelle Aspekte

Änderungen in der Perowskitstruktur eines Ferroelektrikums können sowohl chemisch bedingt sein [3] als auch durch eine von außen angelegte mechanische Spannung [167; 168]. Bedingt durch eine Phasenumwandlung, wie sie in Ferroelektrika beim Durchlaufen der Curie-Temperatur auftritt, kann es zu hohen intrinsischen Spannungen kommen, die so groß sein können, dass sie die Keramik zerstören - so zu sehen am Beispiel  $\text{PbTiO}_3$  [3]. In BF-PT, das ein  $c/a$ -Verhältnis besitzt, das deutlich über dem von  $\text{PbTiO}_3$  liegt, sind entsprechend höhere interne Spannungen zu erwarten. Im Gegensatz zu  $\text{PbTiO}_3$  besteht in BF-PT allerdings die Möglichkeit, durch mechanische Spannung eine Umwandlung zwischen der rhomboedrischen und tetragonalen Phase zu induzieren [23; 101]. Auch in PZT wurde die Möglichkeit einer solchen Phasenumwandlung gefunden, wenn eine mechanische Spannung auf die tetragonale Phase wirkt. In einer von Ramer et al. [167] veröffentlichten theoretischen Studie an PZT wird dies dadurch beschrieben, dass die rhomboedrische Phase unter uniaxialer mechanischer Druckspannung energetisch günstiger wird. Dies führt bei Überschreiten einer kritischen uniaxialen Spannung zu einer Phasenumwandlung von der tetragonalen in die rhomboedrische Struktur. Gezeigt ist dies in Abbildung 5.1 (a), wobei die Einheitszellenhöhe bei mechanischer Kompression als proportional zur mechanischen Spannung angenommen werden kann. Wird die Einheitszelle zu sehr komprimiert, wird die rhomboedrische Phase energetisch günstiger, und es kommt zu einer Phasenumwandlung in die rhomboedrische Phase. Da die tetragonale Phase in BF-PT ein knapp 3 % höheres Volumen als die rhomboedrische Phase besitzt, bedeutet dies für BF-PT die Möglichkeit, interne Spannungen abzubauen, indem eine strukturelle Umwandlung von der tetragonalen in die rhomboedrische Phase vollzogen wird. Eine durch interne Spannungen ausgelöste Phasenumwandlung von der tetragonalen Struktur in die rhomboedrische

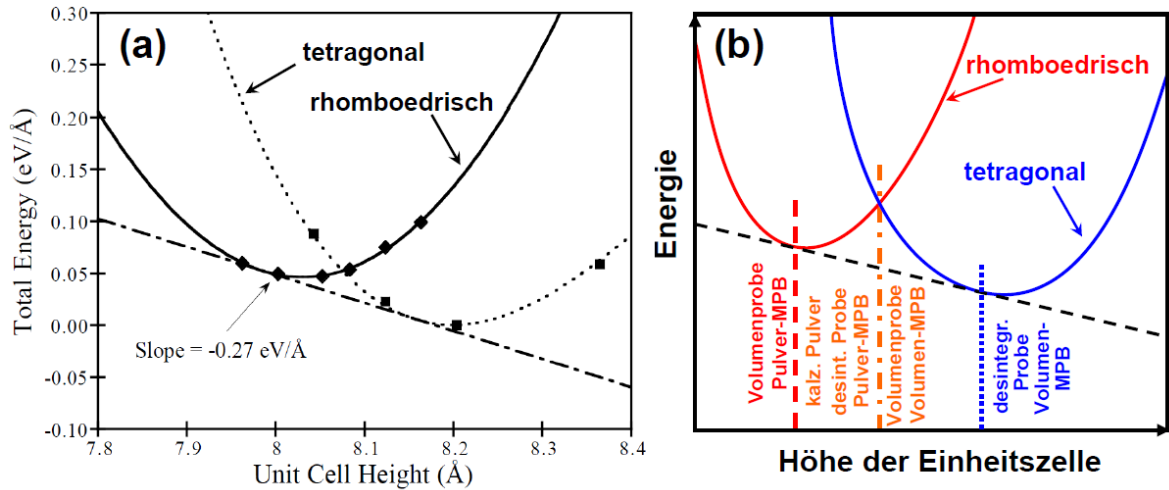


Abbildung 5.1: Verlauf der Energie der rhomboedrischen und tetragonalen Phase über der Einheitszellenhöhe von PZT (a) und Erläuterung der energetischen Lage der Volumen- und Pulver-MPB in BF-PT (b).

Struktur wurde für BF-PT ebenfalls von Bell et al.[23] diskutiert. Diese Phasenumwandlung geschieht so lange, bis die inneren Spannungen unter die kritische Umwandlungsspannung fallen. Hohe interne Spannungen haben für Zusammensetzungen der Pulver-MPB zur Folge, dass das gesamte Material im gesinterten Zustand rhomboedrische Struktur besitzt. Dies ist in Abbildung 5.1 (b) vereinfacht erläutert. Durch die inneren Spannungen liegt die gesinterte Probe der Pulver-MPB deutlich im Bereich einer stabilen rhomboedrischen Phase. Dabei halten die internen Spannungen das Material in der rhomboedrischen Struktur. Werden diese Spannungen wie im Fall der desintegrierten Probe entfernt, so wandelt sich das Material wieder in die gemischte Struktur um, da im spannungsfreien Zustand die tetragonale Phase energetisch günstiger wird. Über eine Erhöhung der  $\text{PbTiO}_3$ -Konzentration wird die tetragonale Phase energetisch stabilisiert und so eine tetragonal/rhomboedrische Struktur im Volumen erreicht. Werden die inneren Spannungen im Fall der Volumen-MPB entfernt, wandelt sich das gesamte Material in eine tetragonale Struktur um. Aufgrund dieser Überlegungen wird angenommen, dass der Unterschied in der Zusammensetzung zwischen Pulver- und Volumen-MPB hauptsächlich auf den inneren Spannungen begründet ist. Die Verschiebung der MPB mit steigendem Lanthangehalt ist dabei hauptsächlich chemischer Natur. Es muss an dieser Stelle gesagt werden, dass die in Abbildung 5.1 genutzte Darstellung eine stark vereinfachte Betrachtungsweise darstellt, da sie eigentlich nur für den Fall von uniaxialer Belastung gilt. In BF-PT liegen jedoch keine reinen uniaxialen Spannungen vor, sondern es treten ebenfalls Scher-, Schub- und polyaxiale Spannungen auf. Abbildung 5.1 soll daher lediglich einem besseren Verständnis des beobachteten Verhaltens dienen.

Lanthandotierung reduziert das  $c/a$ -Verhältnis und das Volumen der tetragonalen Phase, woraus geschlossen werden kann, dass die internen Spannungen im Material ebenfalls mit zunehmendem Lanthangehalt zurückgehen. Nach der obigen Argumentation würde dadurch auch der Unterschied zwischen Pulver- und Volumen-MPB zurückgehen. Dies wird über Abbildung 4.13 bestätigt, die eine direkte Korrelation zwischen der Tetragonalität und der Zusammensetzung



zungsunterschiede beider Materialgruppen zeigt. Hinweise für Veränderungen in den internen Spannungen lassen sich in der Reflexverbreiterung (FWHM<sup>1</sup>) der Röntgendaten finden. Das FWHM wird von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst. So wirken eine Korngröße im Nanometerbereich, chemische Fluktuationen und interne Spannungen verbreiternd auf die Reflexform [159]. Es wird angenommen, dass die Reflexverbreiterung in BF-PT maßgeblich durch interne Spannungen verursacht wird, da sich die Reflexverbreiterung mit steigender Temperatur reversibel verringert (siehe Abb. 4.48), was unter anderem auch im Anhang D zu sehen ist und auch von Bell et al.[23] diskutiert wurde. Es wird ebenfalls angenommen, dass die unterschiedlichen tetragonalen Verzerrungen (siehe Reflexaufspaltungen in Abbildung 4.1 und 4.2) der kalzinierten Pulver und der Volumenproben ebenfalls durch hohe interne Spannungen verursacht werden, die zu einer mechanischen Stauchung der kristallographischen c-Achse führen. Ein Indiz dafür sind die im Vergleich zu den (100)- und (200)-Reflexen stark verbreiterten (001)- und (002)-Reflexe. Eine korngrößeninduzierte Reflexverbreiterung in den Daten der Volumenproben lässt sich bei Korngrößen von 0,8-1,89  $\mu\text{m}$  ausschließen. Auch chemische Fluktuationen sind auszuschließen, da ansonsten der beobachtete temperaturinduzierte Rückgang in der Reflexverbreiterung nicht vollständig reversibel wäre.

Anders verhält es sich für die kalzinierten Pulver. Hier können chemische Fluktuationen und die nach dem Mahlen feinere Korngröße eine größere Rolle spielen. Ein Indiz dafür ist die im Vergleich zur gesinterten Keramik deutlich ausgeprägtere Reflexverbreiterung. In den kalzinierten Pulvern, wird der Beitrag der internen Spannung als untergeordnet betrachtet, da es sich um spannungsfreies feines Pulver handelt. Ein spannungsfreies Pulver liegt auch im Fall der desintegrierten Proben vor. In Abbildung 5.2 ist gut zu sehen, dass ausnahmslos alle Körner voneinander separiert sind und nicht mehr zusammenhängen. Beim Kühlen unter  $T_c$  haben sich aufgrund der hohen internen Spannungen die Körner von ihren Nachbarkörnern getrennt, wodurch die inneren Spannungen abgebaut wurden. Intergranularer Bruch beim desintegrieren wird ebenfalls von Sunder et al. [22] beschrieben. Unklar bleiben allerdings die Unterschiede in den Phasenverhältnissen der kalzinierten Pulver und denen der desintegrierten Probe.

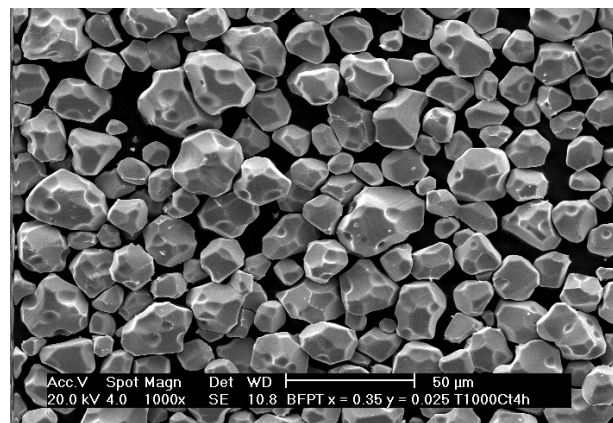


Abbildung 5.2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Zusammensetzung  $0,65(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3-0,35\text{PbTiO}_3$  (Pulver-MPB). Gezeigt ist das Pulver einer nach dem Sintern desintegrierten Probe.

<sup>1</sup>Full Width at Half Maximum

Die rhomboedrische Phase scheint weder für die inneren Spannungen noch für die Lanthankonzentration sensitiv zu sein. Während die tetragonale Phase durch Lanthandotierung in ihrem Volumen, ihren Gitterparametern und ihrer Verzerrung stark verändert wird, zeigen die Gitterparameter, die rhomboedrische Verzerrung und das Volumen der rhomboedrischen Phase keinerlei Trend. Eine abschließende Erklärung hierfür liegt noch nicht vor. Aufgrund der Abwesenheit eines Trends in der rhomboedrischen Phase und der Tatsache, dass die rhomboedrische Verzerrung deutlich kleiner ist als die tetragonale Verzerrung, wird angenommen, dass die tetragonale Phase den Einfluss auf die Eigenschaften von BF-PT dominiert. Daher werden die in dieser Arbeit gemessenen BF-PT-Systeme der Volumen-MPB nur in Bezug auf die tetragonale Verzerrung charakterisiert und diskutiert. Zum Vergleich: PZT <sup>2</sup> zeigt eine rhomboedrische Verzerrung von 0.7 % und eine tetragonale Verzerrung von 2,2 % [96].

## 5.2 Korrelation zwischen Kristallstruktur und Schaltverhalten von La-dotiertem BF-PT

In dem folgenden Kapitel werden sowohl das elektrisch induzierte Schalten als auch das mechanisch induzierte Schalten in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrung diskutiert. Beide Vorgänge werden zum besseren Verständnis getrennt voneinander besprochen. Begonnen wird mit der Diskussion der Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften der Pulver- und Volumen-MPB.

### 5.2.1 Volumen- vs. Pulver-MPB

Im Bereich der MPB ist zu erwarten, dass das Material bessere Eigenschaften besitzt als einphasige Materialien [30]. In der Literatur ist der Grund für die besonderen Eigenschaften im Bereich der morphotropen Phasengrenze noch nicht abschließend geklärt. Mögliche Erklärungen und/oder Konzepte beziehen sich dabei in der Regel auf PZT. Noheda et al. [31] schlugen die Existenz einer monoklinen Phase in PZT vor, die als Brücke zwischen der tetragonalen und rhomboedrischen Phase agiert und so eine leichtere Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation ermöglichen soll. Bhattacharjee und Pandey[169] postulierten für BF-PT, dass die rhomboedrische Phase in Wahrheit eine monokline Phase der Raumgruppe Cc sei. Sie begründeten dies mit dem besseren Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung, die im Fall von Cc erreicht wurde. Diese Argumentation ist allerdings kritisch zu betrachten, da es nicht verwunderlich ist, dass die Rietveld-Verfeinerung einer Struktur niedrigerer Symmetrie zu einem besseren Ergebnis führt. In PZT wurde von Schönau et al.[32] gezeigt, dass die von Noheda et al. über Röntgenstrukturanalyse gefundene monokline Phase in Wahrheit aus Nanodomänen der rhomboedrischen bzw. tetragonalen Phase besteht. Dies verstärkt wiederum die zuvor eingenommene kritische Haltung gegenüber der von Noheda et al. postulierten monoklinen Phase. Die Existenz von Nanodomänen wird ebenfalls von Rossetti et al.[33; 34] durch theoretische Betrachtungen unter Verwendung der konventionellen Landau-Theorie bestätigt. Sie zeigten,

---

<sup>2</sup>PIC151: PI Ceramics, Lederhose

dass in PZT die Domänenwandenergie im Bereich der MPB drastisch zurück geht. Dies geht einher mit einer drastischen Reduktion der Domänengröße. Sie bestätigten auch, dass diese Nanodomänen mit Röntgen- oder Neutronenbeugungsmethoden nicht aufgelöst werden können, und dass die Verwendung dieser Methoden - wie von Schönau et al. [32] gezeigt - zu dem Eindruck einer monokline Phase führt. Des weiteren fanden sie, dass die Anisotropie der freien Energie im Bereich der MPB verschwindet. Die Energiebarrieren verschwinden und eine Umorientierung der Polarisationsrichtung ist nun leichter zu erreichen als abseits der MPB. Diese Veränderungen in der Anisotropie der freien Energie sind in Abbildung 5.3 vereinfacht schematisch dargestellt. Der Verlauf der freien Energie  $G$  wird sowohl für die rhomboedrische

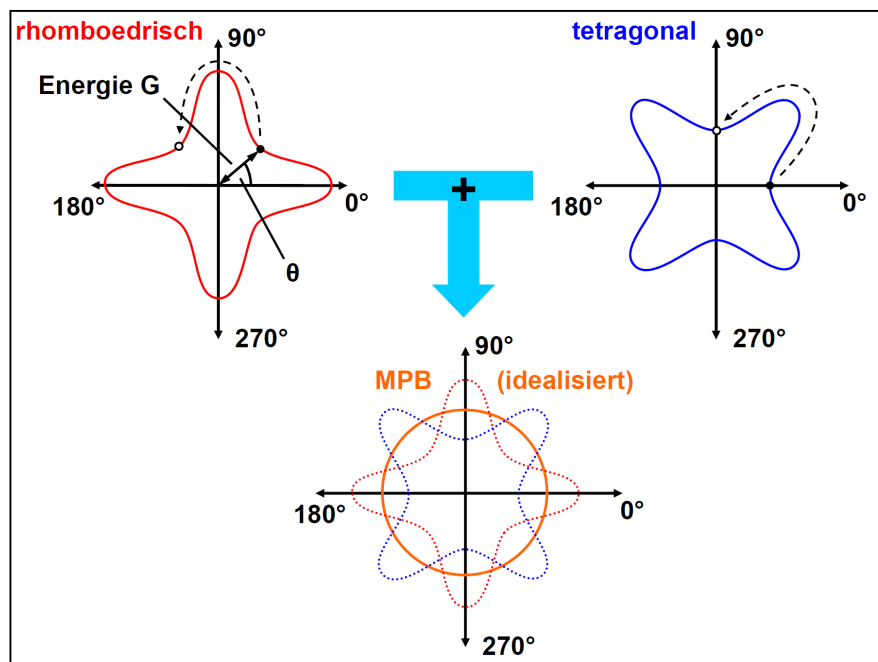


Abbildung 5.3: Vereinfachte schematische Darstellung des Verlaufs der freien Energie als Funktion der Polarisationsrichtung.

als auch für die tetragonale Phase als Funktion der Polarisationsrichtung gezeigt. Aufgrund ihrer Symmetrie existieren - bei Projektion auf die 2-dimensionale Ebene - für die rhomboedrische Phase Minima für eine Polarisationsrichtung von  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  und  $315^\circ$  und für die tetragonale Phase für die Richtungen  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ . Zum Erreichen einer Polarisationsrotation muss eine „Energiebarriere“ überwunden werden (gestrichelte Linie). Im Bereich der morphotropen Phasengrenze sind beide Phasen koexistent. Der aus den Verläufen der tetragonalen und rhomboedrischen Phase resultierende Verlauf der freien Energie führt dann dazu, dass die Minima verschmieren. Im idealen Fall sind dann keine Minima mehr vorhanden und die einzelnen Polarisationsrichtungen energetisch gleichwertig. Dies ermöglicht eine ungehinderte Umorientierung der Polarisationsrichtung.

Die ferroelektrischen Eigenschaften der Pulver-MPB und der Volumen-MPB unterscheiden sich praktisch nicht voneinander und sind daher auch nicht im gleichen Maße zusammensetzungsabhängig, wie es bei PZT der Fall ist. Die Unterschiede zwischen PZT und BF-PT sind in Abbildung 5.4 schematisch dargestellt. In PZT ist die MPB eine scharfe Phasengrenze und

es werden nur in einem schmalen Bereich verbesserte Eigenschaften erreicht. Es wird angenommen, dass der Bereich der MPB bzw. der Bereich guter Eigenschaften in BF-PT verschmiert ist. Hinweise für eine breite MPB lassen sich ebenfalls in der Literatur finden [23]. Beide Stöchio-

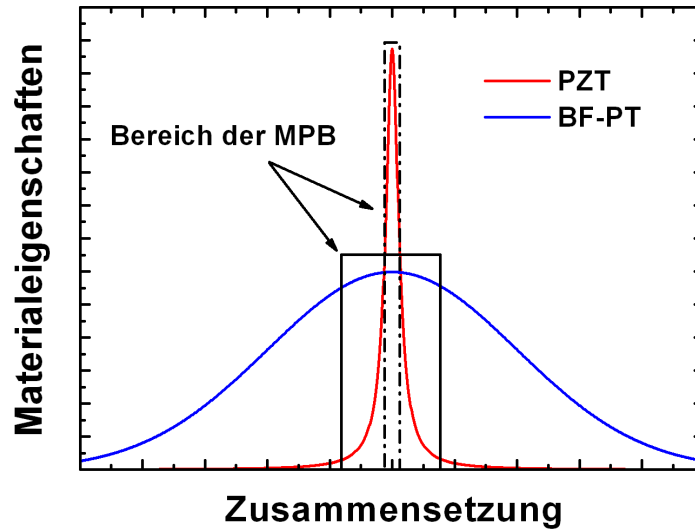


Abbildung 5.4: Schematischer Verlauf der Materialeigenschaften als Funktion der Zusammensetzung im Bereich der MPB für PZT und BF-PT.

metriegruppen liegen im Bereich der morphotropen Phasengrenze. Aufgrund der nur wenig unterschiedlichen Eigenschaften wird angenommen, dass die Anisotropie der freien Energie in BF-PT ebenfalls über einen weiten Zusammensetzungsbereich verschwindet. Pulver- und Volumen-MPB profitieren somit gleichermaßen vom Verschwinden der Anisotropie der freien Energie. Daher ist der Phasenanteil von rhomboedrischer zu tetragonalen Phase unerheblich bezüglich der ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften.

### 5.2.2 Elektrisch induziertes Schalten

Das Schaltverhalten von Ferroelektrika ist in hohem Maße durch mechanische Spannungen beeinflussbar. Diese Spannungen können das Domänenschalten unterstützen oder auch unterdrücken [4; 14], wobei sich dies nicht nur auf von außen angelegte Spannungen beschränkt, sondern auch durch innere Spannungen bedingt sein kann. Für polykristalline ferroelektrische Schichten wurde gezeigt, dass die strukturelle Fehlanpassung zwischen Substrat und Schicht zu Spannungen im Materialsystem führt, die direkt das Domänenschalten beeinflussen [10; 16; 37; 170]. Diese bilden sich aus, wenn sich das Material beim Abkühlen nach der Herstellung von der paraelektrischen kubischen Phase in die ferroelektrische tetragonale Phase umwandelt. Auch in Volumenkeramiken werden in der Literatur interne Spannungen beschrieben, die das Domänenschalten beeinflussen [12; 145; 171; 172]. Diese werden unter anderem direkt mit der Gitterverzerrung der tetragonalen und rhomboedrischen Kristallstruktur korreliert [145; 171; 172]. In BF-PT treten aufgrund der hohen tetragonalen Verzerrungen deutlich

höhere interne Spannungen auf als in PZT. Diese Spannungen haben ebenfalls direkten Einfluss auf das Domänenschalten. Mit Blick auf die genannten Erkenntnisse aus der Literatur liegt die Vermutung nahe, dass die Polarisations- und Dehnungshysteresen (Abb. 4.15 und 4.16) der niedrig dotierten Zusammensetzungen das Resultat von hochgradig unterdrücktem Domänenschalten sind. Obwohl die niedrig dotierten Proben nur geringe Polarisationswerte erreichen, werden diese Materialien als ferroelektrisch angesehen, da deren Strukturen polaren Symmetriegruppen angehören. Des weiteren sind in der Literatur Berichte über Domänenstrukturen und Domänenumorientierung in undotiertem BF-PT zu finden, welche diese Ansicht unterstützen [57; 101; 106; 131; 173; 174]. In niedrig dotiertem BF-PT wirken die internen Spannungen dem elektrischen Feld entgegen und verhindern so eine Umorientierung der Polarisation. Dies wurde in Kapitel 2.3 in Abbildung 2.12 schematisch an einem idealisierten 2-domänigen Korn mit einer 90°-Domänenwand gezeigt [46; 48]. Die spontane Dehnung ist durch die hohe Tetragonalität bei BF-PT sehr hoch, wodurch verhindert wird, dass sich die Domänen in Richtung des elektrischen Feldes ausrichten, obwohl an die Proben ein Feld von 8 kV/mm angelegt wird. Lanthandotierung verringert das c/a-Verhältnis und somit auch die inneren Spannungen. Dennoch bleiben bis zu einem c/a von 1,045 die erzielten Polarisations- und Dehnungswerte gering (Abb. 4.18-4.20). Erst bei einer weiteren Reduktion der tetragonalen Verzerrung steigen Polarisation und Dehnung sprunghaft an. Anhand dieser Beobachtung wird daher angenommen, dass ein Schwellenwert für c/a existiert, oberhalb dessen Domänenschalten nahezu vollständig unterdrückt wird. Fällt das c/a-Verhältnis unterhalb von 1,045, können mehr Domänen schalten. Dieser Schwellenwert zeigt sich auch im Kleinsignal- $d_{33}$  und Großsignal- $d_{33}^{\dagger}$  (Abb. 4.21). In der Energiedissipation (Abb. 4.23 und 4.24) ist dieser Schwellenwert ebenfalls zu erkennen. Für niedrige Lanthangehalte führt das hohe c/a-Verhältnis zu einer Unterdrückung des Domänenschaltens, wodurch die Energiedissipation bis zu hohen Feldstärken niedrig bleibt. Unterhalb des Schwellenwertes kann Domänenschalten stattfinden, was zu eben jenem sprunghaften Anstieg im Energieumsatz führt. Dennoch bleiben selbst bei der Zusammensetzung mit der höchsten Energiedissipation immer noch Domänen ungeschaltet, da sich keine Sättigung im Energieumsatz mit steigendem Polungsfeld ausbildet, wie dies für PZT der Fall ist. Generell scheint selbst bei hohen Dotierkonzentrationen das Schalten in BF-PT deutlich schwieriger zu sein als in PZT, da die dissipierte Energie für BF-PT - je nach Lanthangehalt - mit über 2000 kJ/m<sup>3</sup> um bis zu 4-5fach höher liegt als die von PZT [162]. Auch eine Erhöhung der elektrischen Feldamplitude führt in PZT nicht zu einer Steigerung der Energiedissipation, da nahezu alle Domänen bereits geschaltet wurden. Zum Vergleich sind für PZT in der Literatur Werte von 810 kJ/m<sup>3</sup> [9] und 1382 kJ/m<sup>3</sup> [49] zu finden, die aus bipolaren Messungen bei einer maximalen Feldstärke von 2 kV/mm erhalten wurden.

Bestätigen lässt sich dieser Schwellenwert über die aus den Rayleigh-Messungen bestimmten Parametern  $\epsilon'_0$  und  $\alpha$ , die außerdem zeigen, dass das zuvor beschriebene Verhalten nicht von der Anregungsamplitude abhängt. Dabei werden irreversible Domänenwandprozesse über den Rayleigh-Parameter  $\alpha$  beschrieben, während Aussagen über reversible Domänenwandbewegungen über  $\epsilon'_0$  möglich sind [38–40; 43].

Die Nullfeldpermittivität  $\epsilon'_0$  setzt sich aus intrinsischen und extrinsischen Beiträgen zusammen. Da  $\epsilon'_0$  jedoch im Bereich sehr niedriger Anregungsfeldstärken angesiedelt ist, kommen

für die extrinsischen Beiträge nur reversible Domänenwandbewegungen in Frage [38]. Im Fall der niedrig dotierten BF-PT-Zusammensetzungen ist der Anteil des extrinsischen Beitrags nur gering und ändert sich für  $c/a$ -Werte zwischen 1.10 und 1.045 praktisch nicht. Daher bleibt  $\epsilon'_0$  in diesem Bereich nahezu konstant. Wird der Schwellenwert unterschritten, so steigt die Domänenwandmobilität abrupt an, und die extrinsischen Beiträge überwiegen. Dabei wird es als unwahrscheinlich erachtet, dass Änderungen im intrinsischen Beitrag zur Permittivität eine Veränderung um das 5-fache erzeugen. Auch der Rayleigh-Parameter  $\alpha$ , welcher mit der irreversiblen Domänenwandbewegung korreliert werden kann, bestätigt den Schwellenwert für Domänenschalten [38; 39; 43]. Oberhalb von einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,045 ist aufgrund von hochgradig geklemmten Domänen nur wenig irreversible Domänenwandbewegung im Material möglich und  $\alpha$  erreicht nur geringe Werte. Wird das  $c/a$ -Verhältnis auf Werte unterhalb von 1,045 reduziert, so kommt es zu einem abrupten Anstieg der irreversiblen Domänenwandbewegung. Der Anstieg in den Rayleigh-Parametern  $\epsilon'_0$  und  $\alpha$  ist dabei nicht so sprunghaft wie in Dehnung, Polarisation und Piezokoeffizient beobachtet. Eine Sättigung wie in den Großsignalwerten ist in  $\alpha$  und  $\epsilon'_0$  nicht ersichtlich, obwohl  $\epsilon'_0$  bei 1.01 etwas einknickt. Durch dieses Verhalten zeigt sich, dass die Domänenwandmobilität bis zur höchsten Lanthandotierung immer weiter zunimmt.

Das Verhältnis zwischen reversiblen und irreversiblen Domänenprozessen kann über  $\frac{\alpha}{\epsilon'_0}$  quantifiziert werden[44; 45] und ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Im Bereich hoher tetragonaler Verzerrungen steigt bei Reduktion von  $c/a$  der Quotient  $\frac{\alpha}{\epsilon'_0}$  zunächst an und fällt dann wieder ab. Ab einem  $c/a$  von weniger als 1,045 steigt  $\frac{\alpha}{\epsilon'_0}$  dann steil an. Es zeigt, dass irreversible Domänenwandbewegung bei hohen  $c/a$  stärker unterdrückt wird als die reversiblen Domänenwandprozesse. Fällt das  $c/a$ -Verhältnis unter 1,045, nehmen die irreversiblen Prozesse zu. In

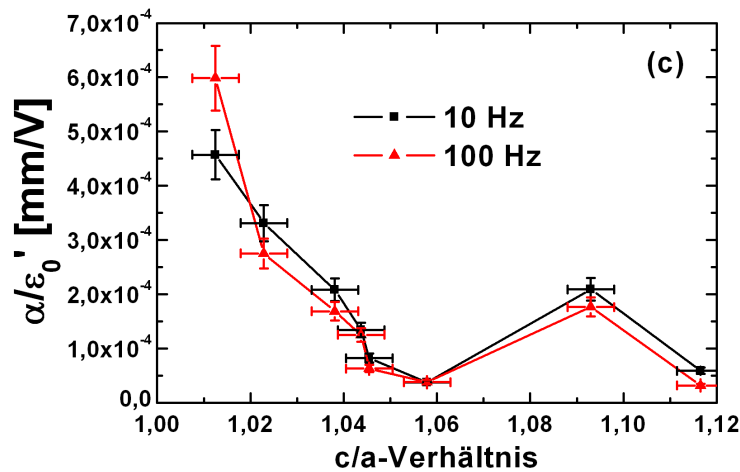


Abbildung 5.5: Quotient  $\frac{\alpha}{\epsilon'_0}$  als Funktion von  $c/a$ , gemessen bei 10 und 100 Hz.

der Literatur ist gezeigt, dass die Rayleigh-Parameter mit zunehmender Frequenz abnehmen sollten [41; 42; 175]. Dieses Verhalten kann mit den hier gezeigten Messdaten weder bestätigt noch widerlegt werden, da lediglich zwei Frequenzen gemessen wurden. Auch lässt sich kein

wirklicher Trend im Frequenzverhalten erkennen. Es ist an dieser Stelle nötig zu erwähnen, dass für Rayleigh-Verhalten die Domänen über wahllos verteilte Pinning-Zentren in ihrer Bewegung eingeschränkt sein müssen, was möglicherweise in  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-xPbTiO}_3$  nicht der Fall ist, denn in BF-PT werden die Domänen über mechanische Spannungen in ihrer Bewegung und Nukleation behindert. Dennoch gibt es Berichte darüber, dass auch Mechanismen Rayleigh-Verhalten verursachen können, die nicht als Rayleigh-Mechanismen klassifiziert wurden [41]. Daher beeinflusst die fehlende Frequenzabhängigkeit in den Rayleigh-Daten nicht die Aussagen und Diskussionspunkte, die aufgrund der Erkenntnisse aus den Rayleigh-Messungen gewonnen wurden.

Es wird ausgeschlossen, dass Effekte wie eine veränderte Korngröße oder Dichte, die ebenfalls das Materialverhalten beeinflussen, den in dieser Arbeit gefundenen Schwellenwert induzieren. Nach Jo et al.[176] benötigt es Korngrößenänderungen zwischen 90 und 5700 nm, um einen merklichen Effekt auf die Eigenschaften zu haben. Auch die beobachteten Fluktuationen in der Dichte sind zu klein, um einen derart großen Effekt auf die Materialeigenschaften zu haben. Außerdem ist in der Dichte kein Trend zu erkennen, welcher der sprunghaften Änderung der Materialeigenschaften als Funktion der Lanthandotierung auch nur im Ansatz ähnelt. Allerdings muss an dieser Stelle gesagt werden, dass die durch die Lanthandotierung ausgelöste Erniedrigung der Curie-Temperatur Einfluss auf die Eigenschaften von BF-PT haben kann. Es wird vermutet, dass dies speziell bei der höchstdotierten Probe der Fall ist, da diese aufgrund der hohen Lanthankonzentration eine stark erniedrigte Curie-Temperatur aufweist.

Ein weiterer Effekt der hohen tetragonalen Verzerrung ist, dass oberhalb des Schwellenwertes die Nukleation neuer Domänen ebenfalls unterdrückt sein muss, denn die hohe Gitterverzerrung führt zu einer hohen elastischen Verspannung innerhalb einer Domänenwand zwischen Domänen mit verschiedener Orientierung. Dadurch wird das Generieren neuer Domänenwände energetisch ungünstig, und das System wird versuchen, die Domänenwanddichte so niedrig wie möglich zu halten. Das führt zu dem Schluss, dass für hohe Tetragonalitäten die Anzahl der Domänen in BF-PT geringer ist als für niedrige. Dies wurde von Li et al.[177] anhand der Zusammensetzung  $0,45(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-}0,55\text{PbTiO}_3$  (mit  $y = 0,1, 0,2, 0,3$ ) gezeigt. Er fand für niedrige Lanthangehalte größere Domänen als für hohe Lanthangehalte. Auch war die Anzahl der Domänen beim niedrig dotiertem BF-PT niedriger als beim hochdotierten BF-PT.

Hinweise auf unterdrückte Domäennukleation lassen sich auch im Verlauf der Permittivität über dem elektrischen Feld erkennen. In Ferroelektrika setzt sich die dielektrische Permittivität aus zwei Beiträgen zusammen. Der erste ist der intrinsische Effekt, der auf der feldinduzierten Deformation der Einheitszelle beruht. Der zweite Beitrag ist der extrinsische Effekt, welcher auf Domänenprozessen beruht [175; 178]. Der Beitrag des extrinsischen Effektes setzt sich zusammen aus der Mobilität und Anzahl der Domänenwände. Es wird angenommen, dass die abnehmende Steigung im Hochfeldbereich niedrig dotierter BF-PT-Proben mit einer Abnahme der Domänenwanddichte zusammenhängt, was mit den zuvor getroffenen Aussagen über unterdrückte Domäennukleation in niedrig dotiertem BF-PT zusammenpassen würde. Es wird angenommen, dass sich trotz der geringen Domänenwandmobilität in diesen Zusammensetzungen einige wenige Domänenwände bewegen können. Domänenwände können verschwinden, wenn sie auf eine andere Domänenwand oder eine Korngrenze treffen [179]. Diese „Verluste“

an Domänenwänden werden wegen der immer noch hohen internen Spannungen nicht durch die Nukleation neuer Domänen ausgeglichen, was letztendlich zu einer Abnahme der Permittivität führt. Für hochdotiertes BF-PT ist dies nicht der Fall. Im Hochfeldbereich dieser Zusammensetzungen findet mehr und mehr Nukleation neuer Domänen statt. Dies führt zu einer Zunahme in der Steigung der Permittivität über dem elektrischen Feld.

Die bisherige Diskussion des Materialverhaltens ließ die abweichenden Eigenschaften der höchstdotierten Zusammensetzung unbeachtet. Daher sollen die Eigenschaften dieser Zusammensetzung an dieser Stelle genauer betrachtet werden. Die Ergebnisse aus Messungen der Zusammensetzung  $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3-0,46\text{PbTiO}_3$  zeigen, dass sich das Verhalten von BF-PT für eine Dotierkonzentration von 30 at% grundlegend ändert. Dies kann aufgrund der veränderten Polarisations- und Dehnungshysteresen geschlossen werden. So wird beispielsweise angenommen, dass die Abnahme in der maximal erreichbaren Polarisation durch eine starke Abnahme in der spontanen Polarisation hervorgerufen wird. Dies liegt daran, dass pro Schaltvorgang bei 30 at% Lanthan weniger Polarisation erzeugt wird als bei niedrigeren Dotierkonzentrationen. Die experimentellen Ergebnisse lassen außerdem den Schluss zu, dass gleichzeitig die Domänenstruktur in  $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3-0,46\text{PbTiO}_3$  instabiler ist als für niedriger dotiertes BF-PT. Dadurch schalten die Domänen in einem erhöhten Maße zurück, wenn das elektrische Feld entfernt wird. Es wird angenommen, dass dies zum einen durch die Nähe zur Curie-Temperatur hervorgerufen wird, und zum anderen durch die hohe Lanthankonzentration. Dies führt dann dazu, dass die remanente Polarisation, die remanente Dehnung und das Berlincourt  $d_{33}$  deutlich niedriger ausfallen, als  $P_{\max}$ ,  $S_{\max}$  und  $d_{33}^{\dagger}$ . Besonders deutlich wird dies anhand von Abbildung 5.6. Dort sind die Differenzen  $(P_{\max}-P_r)$  und  $(d_{33}^{\dagger}-d_{33})$  gezeigt. Es ist zu sehen, dass die mit 30 at% dotierte Probe deutlich mehr Rückschalten verursacht.

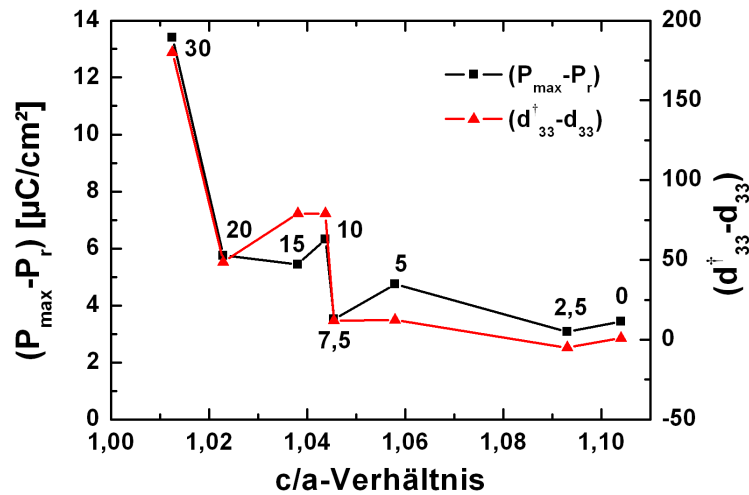


Abbildung 5.6: Differenz aus der maximalen Polarisation  $P_{\max}$  und der remanenten Polarisation  $P_r$  und der Differenz  $(d_{33}^{\dagger}-d_{33})$  über der tetragonalen Verzerrung. Die Zahlen an den Datenpunkten geben die jeweiligen Lanthankonzentrationen in at% wieder.

Tendenziell gilt, dass mit abnehmendem  $c/a$  die Differenz zwischen maximaler und remanenter



Polarisation zunimmt, was auf erhöhtes Rückschalten schließen lässt. Für die im Bereich des Schwellenwertes liegende Anomalie in  $(P_{max}-P_r)$  und  $(d_{33}^\dagger-d_{33})$  liegt die Vermutung nahe, dass sie aufgrund der Änderungen im Domänenschalten entsteht.

Die gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss der tetragonalen Verzerrung auf die Materialeigenschaften von BF-PT erlauben die Annahme, dass in zukünftigen Piezoelektrika mit tetragonaler Perowskitstruktur beste Aktoreigenschaften für ein  $c/a$ -Verhältnis zwischen 1,01 und 1,045 zu erwarten sind. Beste Sensoreigenschaften sind für tetragonale Verzerrungen von 1,02 bis 1,045 zu erwarten. Wichtig für die Herstellung neuer Piezoelektrika mit tetragonal verzerrter Perowskitstruktur ist, dass der gefundene Schwellenwert nach Möglichkeit nicht überschritten werden sollte. Eine Gültigkeit des Schwellenwertes für andere Materialien kann allerdings aufgrund der bisher vorliegenden Daten nicht bestätigt werden.

### 5.2.3 Mechanisch induziertes Schalten

Die uniaxiale mechanische Belastung eines ungepolten ferroelektrischen Materials führt zu einer Dehnung, die sich aus linear elastischen Beiträgen und dem Beitrag des nicht-180°-Schaltens zusammensetzt. Der Beitrag des Domänenschaltens schlüsselt sich auf in die Menge an Domänen, die durch die mechanische Spannung schalten, und die pro Schaltvorgang gewonnene Dehnung. Die Dehnung pro Schaltvorgang hängt dabei von der spontanen Dehnung  $\epsilon_s$  und somit auch von der tetragonalen Verzerrung ab [180; 181]. Wird, wie z.B. in BF-PT, die tetragonale Verzerrung mittels Lanthandotierung [24] oder Temperaturerhöhung [22; 105] reduziert, verringert sich ebenfalls die pro Schaltvorgang erreichbare Dehnung. Dies würde also auch eine Reduktion der maximalen bzw. remanenten Dehnung bedeuten. Im Gegensatz dazu führt eine erniedrigte tetragonale Verzerrung zu niedrigeren internen Spannungen, was dann zu erhöhtem Domänenschalten führen kann. Dies würde dann positiv zur Gesamtdehnung beitragen. Die Anzahl der Domänenschaltvorgänge und die Dehnung pro Schaltvorgang treten daher bei Reduktion der tetragonalen Verzerrung als konkurrierende Faktoren auf. Diese zeigen sich in den Messdaten der mechanischen Belastung von BF-PT sehr deutlich. Hinweise auf diese Faktoren lassen sich im Spannungs-Dehnungs-Verhalten (Abb. 4.27-4.29 und 4.30) finden. Beide Faktoren bestimmen je nach Lanthandotierung und tetragonaler Verzerrung unterschiedlich stark das Verhalten von BF-PT. Es wird angenommen, dass im Bereich der niedrig dotierten Proben (0-7,5 at% La) die Zunahme des Domänenschaltens mit Reduktion von  $c/a$  im Einfluss überwiegt. Der „Dehnungsverlust“ bei Reduktion der tetragonalen Verzerrung von 1,10 auf 1,045 wird durch das Mehr an Domänenschaltvorgängen kompensiert. Dies lässt sich unter anderem daran erkennen, dass die remanente Dehnung  $\epsilon_r$ , die Rückschaltdehnung ( $\epsilon_r^{el} - \epsilon_r$ ) und die dissipierte Energie im Bereich von 0-5 at% Lanthan konstant bleiben, obwohl die tetragonale Verzerrung von 1.10 auf 1.045 reduziert wird. Da sich die maximale Dehnung nicht nur aus der Anzahl an geschalteten Domänen und der spontanen Dehnung zusammensetzt, sondern ebenfalls vom spannungsabhängigem E-Modul abhängt [164–166], zeigt  $\epsilon_{max}$  ein leicht anderes Verhalten. Die Annahme, dass die Zunahme im Domänenschalten dominierend ist, wird durch die bei 100°C und 200°C ermittelten Daten untermauert. Diese zeigen, dass eine Temperaturerhöhung zu einem Anstieg in den Dehnungswerten und der dissipierten Energie

führt, obwohl das  $c/a$ -Verhältnis durch die Temperaturerhöhung erniedrigt wird. Auch hier führt demnach die erhöhte Temperatur zu mehr Domänenschalten, was den Dehnungsverlust durch  $c/a$ -Reduktion mehr als kompensiert. Dieses Verhalten ändert sich für die Zusammensetzungen mit 10-30 at% Lanthan und die durch Lanthandotierung reduzierte tetragonale Verzerrung wird der dominierende Faktor. Die Abnahme in der tetragonalen Verzerrung kann für diese Zusammensetzungen nicht mehr durch zusätzliches Domänenschalten kompensiert werden. Dies ist in  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_{max}$ ,  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)$  und der dissipierten Energie zu sehen, welche mit steigender Lanthankonzentration abnehmen. Untermuert wird dies erneut über den Einfluss der Temperatur. Eine Temperaturerhöhung zeigt, dass beispielsweise die remanente Dehnung und die dissipierte Energie mit zunehmender Temperatur abnehmen. Somit kann für diese Zusammensetzungen durch Temperaturerhöhung nicht mehr genug zusätzliches Domänenschalten induziert werden, um die abnehmende spontane Dehnung zu kompensieren. Vielmehr führt die zusätzlich temperaturinduzierte Abnahme der spontanen Dehnung zu einem weiteren Verlust an erreichbarer Dehnung.

Aus der bisherigen Diskussion der Daten aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven lässt sich ableiten, dass ein hohes Maß an Dehnung erzeugt werden kann, wenn ein Material sowohl eine hohe tetragonale Verzerrung besitzt als auch viel Domänenschalten zeigt. Es ist anzunehmen, dass eine solche Kombination im Fall der mit 7.5 und 10 at% Lanthan dotierten Proben vorliegt. Für alle Dehnungen und die dissipierte Energie zeigen diese Zusammensetzungen die höchsten Werte. Dabei markiert die mit 7,5 at% Lanthan dotierte Probe einen Übergangspunkt, an dem die Reduktion der tetragonalen Verzerrung dominierend wird. Ihr  $c/a$ -Verhältnis liegt exakt im Bereich des zuvor (Kapitel 5.2.2) gefundenen Schwellenwertes. Die Position des Dehnungs-, bzw. Energiemaximums ist also direkt mit dem Schwellenwert für Domänenschalten korreliert. Hier trifft eine hohe Tetragonalität auf ein erhöhtes Maß an Domänenschalten, was zu der erhöhten Dehnung und Energiedissipation führt.

Untermuert wird dies durch die Abnahme der Koerzitivspannung im Bereich von  $c/a = 1,045$ , die eine entsprechende Zunahme des Domänenschaltens bedingt. Der Verlauf der Koerzitivspannung über der tetragonalen Verzerrung zeigt ebenfalls, dass der gefundene Schwellenwert auch im Fall rein mechanischer Belastung gültig ist. Das temperaturabhängige Verhalten der Koerzitivspannung steht dabei in Einklang mit der Landau-Theorie, in der eine Temperaturerhöhung mit einer Abnahme der Barrierenhöhen verbunden ist [182]. Das bedeutet, dass bisher geklemmte Domänen bei erhöhter Temperatur schalten können. Auch heißt dies, dass Domänen, die vorher erst bei hohen Spannungen schalten konnten, jetzt bereits bei niedrigeren Spannungen einen Schaltvorgang ausführen können. Zu dieser Entwicklung trägt sicherlich auch die temperaturabhängige Reduktion der tetragonalen Verzerrung bei. Die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivspannung untermuert die Annahme, dass im Bereich hoher Tetragonalitäten die Zunahme an Domänenschalten der dominierende Faktor ist. Durch die Abnahme der Koerzitivspannung mit der Temperatur nimmt das Domänenschalten stärker zu als die spontane Dehnung abnimmt. Im Vergleich dazu kann unterhalb des Schwellenwertes nur noch wenig zusätzliches Domänenschalten ermöglicht werden, da für diese Tetragonalitäten die meisten Domänen bereits schalten können. Die sich mit der Temperatur verändernde spontane Dehnung macht dieses zusätzliche Domänenschalten ebenfalls ineffektiv. Da der nun

dominierende Effekt der tetragonalen Verzerrung kleiner ist, ist in diesem  $c/a$ -Bereich auch der Einfluss der Temperatur auf die Spannungs-Dehnungs-Kurven geringer.

Beim Blick auf die Werte der Koerzitivspannung von BF-PT muss gesagt werden, dass sich BF-PT generell und trotz einer hohen Lanthandotierung, wie ein sehr hart dotiertes Ferroelektrikum verhält. Dabei findet in den niedrig dotierten Materialien Domänenschalten über den gesamten Spannungsbereich statt. Für diese Zusammensetzungen liegt  $\sigma_c$  fast doppelt so hoch wie das von hart dotiertem PZT<sup>3</sup> [165]. Dabei bleibt die Koerzitivspannung selbst bei einer Dotierkonzentration von 10-30 at% La weiterhin im Bereich von hart dotiertem PZT<sup>4</sup> [165]. Die Höhe der Koerzitivspannung der undotierten Probe deckt sich dabei mit den von Kouna et al. [107] veröffentlichten Daten. Nur eine Erhöhung der Temperatur auf 200°C, zusammen mit einer Lanthankonzentration von 30 at%, führt zu Werten, die denen von donor dotiertem PZT gleichen [46; 47; 163; 165]. Das bedeutet, dass die Energiebarrieren in BF-PT deutlich höher liegen als in PZT.

Die bisher diskutierten Fakten zeigen Indizien dafür, wie sich das Domänenschalten entwickelt. Eine direktere Aussage über das mechanisch induzierte Domänenschalten als Funktion der tetragonalen Verzerrung liefert die normalisierte Dehnung  $\epsilon_r/\epsilon_s$  und  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)/\epsilon_s$  (Abb. 4.32). Dabei eliminiert die Normierung über der spontanen Dehnung  $\epsilon_s$  den Beitrag der veränderten tetragonalen Verzerrung. Im Idealfall bleibt dann nur der Beitrag des Domänenschaltens übrig, wobei im Fall von  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)/\epsilon_s$  ebenfalls ein nicht vernachlässigbarer Beitrag des E-Moduls bei maximaler mechanischer Spannung enthalten ist. Es zeigt sich, dass mit abnehmendem  $c/a$ -Verhältnis bzw. mit zunehmendem Lanthangehalt, das Domänenschalten mehr und mehr zunimmt. Abbildung 4.32 (a) bestätigt auch die Annahme, dass eine Temperaturerhöhung zu vermehrtem Domänenschalten führt, da sich ein Anstieg in der normierten remanenten Dehnung ergibt. Des weiteren werden Anhaltspunkte dafür gefunden, dass es Veränderungen im Domänenverhalten der höchst dotierten Materialien gibt. So resultiert eine Erhöhung der Lanthankonzentration von 20 auf 30 at% in einer Abnahme der normierten remanenten Dehnung. Dies wird der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Destabilisierung der Domänenstruktur zugesprochen. Die Domänenstruktur wird dabei durch die hohe Lanthandotierung und die niedrige Curie-Temperatur destabilisiert. Daher besitzt auch die normalisierte Rückschaltdehnung  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)/\epsilon_s$  den höchsten Wert bei 30 at% Lanthan, da für diese Zusammensetzung besonders viele Domänen zurückschalten.

In der bisherigen Diskussion ist bereits angesprochen worden, dass Parameter wie die maximale Dehnung und  $(\epsilon_r^{el} - \epsilon_r)/\epsilon_s$  auch vom E-Modul abhängen. Daher ist der Einfluss des E-Moduls auf die ferroelastischen Eigenschaften nicht zu vernachlässigen [164–166]. Der E-Modul, welcher aus den Spannungs-Dehnungskurven bestimmt wurde, kann die zuvor getroffenen Annahmen zu Domänenschalten und Schwellenwert untermauern.

Der Verlauf des E-Moduls kann diskutiert werden unter der Annahme, dass die elastischen Eigenschaften anisotrop sind. Aufgrund der Unterschiede zwischen dem E-Modul der belasteten und unbelasteten Proben lässt sich außerdem annehmen, dass  $E_{11}$  größer als  $E_{33}$  ist. Dies lässt sich anhand von Abbildung 5.7 erläutern. Nur wenn  $E_{11}$  größer als  $E_{33}$  ist führt

<sup>3</sup>PIC181, PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland

<sup>4</sup>PIC181, PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland

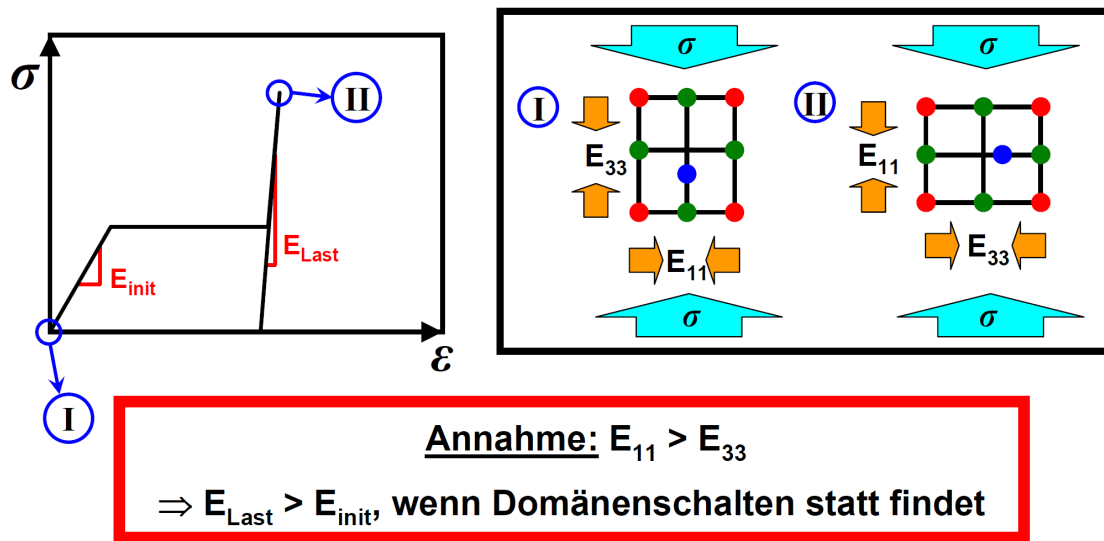


Abbildung 5.7: Schematische Erklärung der Auswirkungen von mechanischer Druckspannung auf den E-Modul.

eine Umorientierung der Einheitszelle durch Domänenschalten vom unbelasteten Zustand I zum belasteten Zustand II zu einem makroskopischen Anstieg im E-Modul, so wie er auch in den hier gezeigten Daten zu sehen ist (vgl. Abbildung 4.33 und 4.34). Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass das in Abb. 5.7 gezeigte eine stark vereinfachte Betrachtungsweise darstellt, da im Realfall die Ausrichtung der kristallographischen Richtungen nicht perfekt ist. Unbeachtet bleiben neben komplizierten Domänenvorgängen auch Beiträge von Schubspannungen und Wechselwirkungen zwischen den Körnern. Abbildung 5.7 dient lediglich dem besseren Verständnis des Materialverhaltens.

Der E-Modul der unbelasteten Probe  $E_{init}$  kann nicht vom Domänenschalten abhängen, da noch keine mechanische Spannung auf die Probe wirkt. Daher folgt  $E_{init}$  der erwarteten Abnahme mit der Temperatur (Abbildung 4.33). Es ist allerdings nicht klar, warum dieser Rückgang in  $E_{init}$  nur für  $c/a$ -Verhältnisse oberhalb von 1,045 gut sichtbar ist. Zum Vergleich: Der E-Modul der undotierten Probe liegt mit etwa 40 GPa im Bereich von unbelastetem weich-dotiertem PZT<sup>5</sup> [164]. Für die höchstdotierte Probe liegt der Wert dagegen im Bereich von co-dotiertem PZT nach der Entlastung [164].

Im Gegensatz zu  $E_{init}$  ist der E-Modul der belasteten Probe  $E_{Last}$  stark vom Domänenschalten abhängig. Erste Hinweise darauf lassen sich in Abbildung 4.34 finden, in der eine Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung in  $E_{Last}$  führt, wenn die tetragonale Verzerrung oberhalb von 1,045 liegt. Dies untermauert die Annahme, dass Domänenschalten das Verhalten im Bereich hoher  $c/a$ -Werte dominiert. Im Bereich niedriger  $c/a$ -Verhältnisse spielt das Domänenschalten eine untergeordnete Rolle, weswegen keine klare Abhängigkeit von der Temperatur mehr feststellbar ist. Auch hier sei vergleichend genannt, dass die höchst-dotierte belastete BF-PT-Probe ein E-Modul zeigt, das dem von belastetem weich-dotiertem PZT gleicht [164].

<sup>5</sup>PIC151, PI Ceramic GmbH, Lederhose, Deutschland

Den Schwellenwert zu untermauern erlaubt die Differenz ( $E_{Last}-E_{init}$ ). Sie ist in Abbildung 5.8 als Funktion der tetragonalen Verzerrung gezeigt und lässt ebenfalls direkte Rückschlüsse auf das Domänenschalten zu. Die Diskussion erfolgt dabei unter der Annahme, dass die Änderungen in der oben beschriebenen Anisotropie vernachlässigbar sind. Der sprunghafte Anstieg in der Differenz bei 1,045 entsteht aufgrund erhöhtem Domänenschaltens und entspricht dabei genau dem Schwellenwert für Domänenschalten. Er bestätigt so dessen Gültigkeit für rein mechanische Belastung. Der Anstieg in ( $E_{Last}-E_{init}$ ) mit der Temperatur für tetragonale Ver-

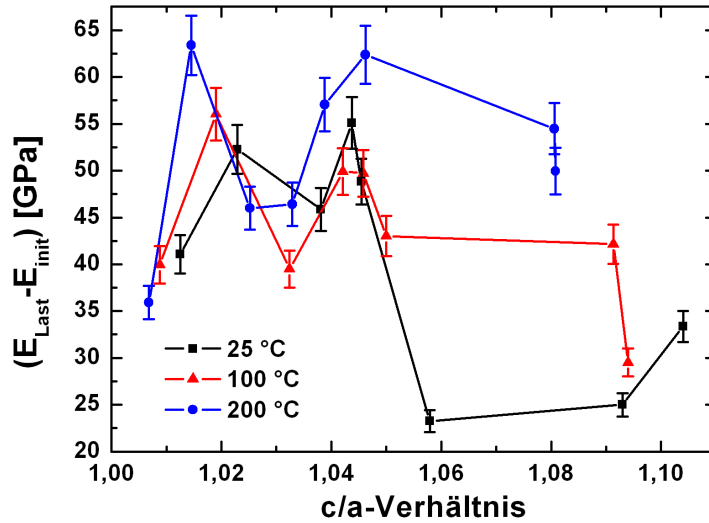


Abbildung 5.8: Differenz der E-Moduli ( $E_{Last}-E_{init}$ ) als Funktion der tetragonalen Verzerrung.

zerrungen oberhalb von 1,045 wird ebenfalls auf erhöhtes Domänenschalten zurückgeführt. Im Bereich niedrigerer  $c/a$ -Werte spielt die Änderung im Domänenschalten wieder eine untergeordnete Rolle, weswegen kein klarer temperaturabhängiger Trend mehr zu erkennen ist.

Abschließend soll noch ein Blick auf die Energiedissipation bei unterschiedlichen Belastungsstärken geworfen werden. Wie in Abb. 4.36 gezeigt, führt eine Erhöhung der mechanischen Spannung bei BF-PT zu mehr und mehr Domänenschalten und damit zu einer Erhöhung der dissipierten Energie. Eine Sättigung wird dabei nicht erreicht, was zu der Annahme führt, dass auch im mechanischen Fall viele Domänen ungeschaltet bleiben. Über der tetragonalen Verzerrung aufgetragen (Abb. 4.37) zeigt sich ebenfalls der Einfluss der zuvor erwähnten konkurrierenden Faktoren. Bei niedrigen Spannungen ist bei allen  $c/a$ -Werten die Energiedissipation nahezu gleich, da diese Spannungen einfach zu klein sind um Domänenschalten in ausreichender Menge zu induzieren. Bei einer mechanischen Spannung von 257 MPa ist gut zu sehen, dass in allen Materialien deutlich mehr Domänenschalten induziert wurde. Die Zusammensetzung mit 5 at% Lanthan zeigt dabei einen niedrigeren Wert als die mit 7,5-20 at% dotierten Proben, da hier Domänenschalten aufgrund hoher interner mechanischer Spannungen noch stark unterdrückt ist. Für die mit 30 at% dotierte Probe ist dagegen die niedrige tetragonale Verzerrung verantwortlich für den niedrigen Energieumsatz. Eine weitere Spannungserhöhung

führt zwar in allen Materialien zu mehr Domänenschalten, doch fallen nur in den Zusammensetzungen mit 7,5 und 10 at% Lanthan ein hohes Maß an Domänenwandmobilität mit einer hohen spontanen Dehnung zusammen.

Unterschiede zwischen der Energiedissipation unter elektrischem Feld und der Energiedissipation unter mechanischer Belastung können depolarisierenden Feldern zugesprochen werden. Richten sich beispielsweise die Domänen entlang eines elektrischen Feldes aus, so entsteht eine geordnete Domänenstruktur. Diese führt zu Oberflächenladungen an Korngrenzen oder der Probenoberfläche, welche ihrerseits ein depolarisierendes Feld erzeugen. Dieses Feld ist der Polarisationsrichtung entgegengesetzt und wirkt so natürlich auch dem angelegten elektrischen Feld entgegen. Daher muss mehr Arbeit verrichtet werden, um diese geordnete Domänenstruktur zu erzeugen. Im Fall von mechanischer Belastung einer ungepolten Probe entsteht keine geordnete Domänenstruktur, wie sie beim feldinduzierten Schalten der Fall ist. Dies kann schematisch in Abbildung 2.10 (a) gesehen werden. Daher werden depolarisierende Felder für rein mechanische Belastung einer ungepolten Probe als vernachlässigbar angesehen.

## 5.3 Strukturelle Änderungen auf Grund der äußeren Belastung

In situ Strukturuntersuchungen unter elektrischer und mechanischer Belastung mittels Neutronenstrahlung oder Röntgenstrahlung ermöglichen die Detektion und Differenzierung zwischen extrinsischen Beiträgen (Domänenschalten) und intrinsischen Beiträgen (Gitterdehnung) zur makroskopisch gemessenen Dehnung [8; 11; 142–146; 180]. Der intrinsische Beitrag zum Materialverhalten macht sich dabei durch eine Verschiebung der Reflexpositionen bemerkbar [145; 180]. Domänenschalten dagegen führt zu einer Veränderung der  $\{111\}$ - (rhomboedrische Phase) und der  $\{200\}$ -Reflexintensitäten (tetragonale Phase) [8; 11; 142–146; 180]. Eine Verschiebung im Phasenverhältnis drückt sich aus, über eine Zunahme/Abnahme der rhomboedrischen Reflexintensitäten, bei gleichzeitiger Abnahme/Zunahme der tetragonalen Reflexintensitäten.

Über diese Zusammenhänge lassen sich nun in den Abbildungen 4.38 und 4.39 Hinweise auf Gitterdehnung und Domänenschalten finden. Wie deutlich zu sehen ist, kann das angelegte elektrische Feld in den beiden niedrig dotierten Zusammensetzungen kein Domänenschalten in der tetragonalen Phase induzieren, da die Domänen in diesen Systemen aufgrund der hohen tetragonalen Verzerrung nahezu vollständig geklemmt sind. Hinweise auf Domänenschalten, charakterisiert durch eine Änderung der  $(200)_T$ -Reflexintensität, lassen sich erst ab einer Lanthankonzentration von 10 at% ausmachen. Dies passt zu dem in Kapitel 5.2 diskutierten Schwellenwert. Die Änderungen der Reflexintensitäten bleiben dabei klein, da die maximale Feldbelastung mit 2840 V/mm immer noch unterhalb des Koerzitivfeldes liegt. Daher wird in  $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3\text{-}0,415\text{PbTiO}_3$  nur sehr wenig Domänenschalten induziert. Für die mit 20 at% Lanthan dotierte Probe wird dagegen das Koerzitivfeld überschritten, was deutlich zu Domänenschalten in der tetragonalen Phase führt. Dies wird über die in Abb. 4.40 gezeigten Höhenliniengraphen bestätigt. Dort ist zu sehen, dass erst bei einer Dotierkonzentration von 20 at% eine *deutliche* Veränderung in den  $\{200\}$ -Reflexen der tetragonalen Phase auftritt. Diese

setzt dabei zwischen 2500 und 2750 V/mm ein und passt damit grob zu dem in Kapitel 4.3 ermittelten Koerzitivfeld von 2900 V/mm. Aussagen über Domänenschalten in der rhomboedrischen Phase können nicht getroffen werden, da einerseits die rhomboedrischen  $\{111\}$ -Reflexe stark überlappen und andererseits ebenfalls eine Überlappung mit dem  $\{111\}$ -Reflex der tetragonalen Phase vorhanden ist. Daher ist es auch schwierig, Aussagen über den Ursprung der Verschiebung des  $\{111\}$ -Reflexes (R/T) zu treffen. Eine Möglichkeit zur Erklärung der Verschiebung des  $\{111\}$ -Reflexes in Abhängigkeit der Lanthandotierung wäre beispielsweise eine Zunahme des Domänenschaltens in der rhomboedrischen Phase als Funktion der Lanthankonzentration, bzw. der Abnahme der tetragonalen Verzerrung. Dem entgegen stehen jedoch Beobachtungen von Hoffmann et al. [180]. Sie zeigten, dass die Dehnung in rhomboedrischen PZT-Proben zu einem signifikanten Teil über Gitterdehnung der  $(200)_R$ -Ebene erzeugt wird, wogegen der Anteil an Domänenschalten in diesen Proben eher gering ausfiel. Eine plausible Erklärung für die Verschiebung des  $\{111\}$ -Reflexes lässt sich in den von Hall et al. [145; 146] veröffentlichten Arbeiten finden. Sie zeigten, dass der  $\{111\}$ -Reflex der tetragonalen Phase sensitiv für interne Spannungen ist, welche auch durch nicht-180°-Schalten induziert werden können. Somit wird angenommen, dass die mit der Lanthandotierung zunehmende Reflexverschiebung u.a. auf zunehmendes Domänenschalten der tetragonalen Phase zurückzuführen ist. Diese Annahme kann dadurch begründet werden, dass die Zunahme der Reflexverschiebung im Bereich von 0 bis 10 at% Lanthan deutlich geringer ausfällt als die Zunahme im Bereich von 10 bis 20 at% Lanthan - in welchem erwartungsgemäß mehr Domänenschalten induziert wird. Dabei sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass auch Schalten in der rhomboedrischen Phase zur Reflexverschiebung beitragen kann. Es ist lediglich nicht möglich, dies hier aufzulösen.

Uniaxiale mechanische Belastung induziert starke Änderungen im Bereich der  $\{200\}$ -Reflexe. Diese Veränderungen, so scheint es auf den ersten Blick, basieren hauptsächlich auf einer Verschiebung der Reflexpositionen anstatt auf einer Änderung der relativen Intensitätsverhältnisse. Aus den in Abb. 4.45 gezeigten Intensitätsdaten kann nicht geschlossen werden, dass Domänenschalten in der tetragonalen Phase der niedrig dotierten Zusammensetzungen stattfindet, da es keine Intensitätswechselwirkungen zwischen den tetragonalen  $\{200\}$ -Reflexen gibt. Auch eine spannungsinduzierte Phasenumwandlung von der rhomboedrischen zur tetragonalen Phase, wie sie von Woodward et al. [101] beschrieben wurde, kann hier ausgeschlossen werden, denn es gibt keine Intensitätswechselwirkungen zwischen den Reflexen beider Strukturen. Sowohl die Intensität der rhomboedrischen als auch die der tetragonalen Phase nimmt mit der Belastung zu. Schalten in der rhomboedrischen Phase ist in diesen Messungen nicht sichtbar, da für die Detektion von Domänenschalten in der rhomboedrischen Phase die Intensitätsverhältnisse der  $\{111\}$ -Reflexe von Bedeutung sind [180]. Diese Reflexe lagen in diesen Messungen außerhalb des Messbereichs. Abbildung 5.9 macht noch einmal schematisch deutlich, warum Domänenschalten in der rhomboedrischen Struktur nur über Veränderungen in den  $\{111\}$ -Reflexen zu detektieren ist. Wird eine rhomboedrische Einheitszelle wie in Abbildung 5.9 (a) in  $[100]$ -Richtung belastet, so führt eine Umorientierung der Polarisationsrichtung von  $P_{(111)}$  nach  $P_{(-111)}$  zu keiner remanenten Dehnungsänderung. Aus Sicht der Energie würde es demnach auch keine Vorteile bringen unter einer solchen Belastung eine Umorientierung

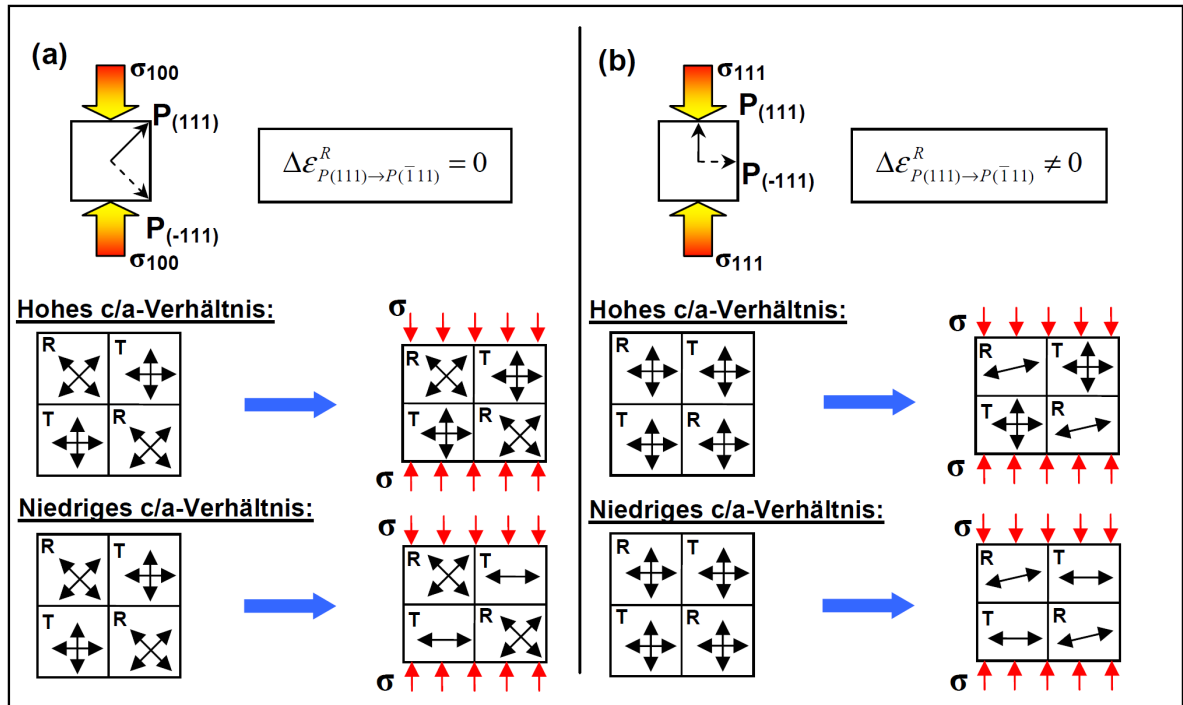


Abbildung 5.9: Schemazeichnung der ablaufenden Mechanismen im Fall hoher tetragonaler Verzerrungen und niedriger tetragonaler Verzerrungen. Es wird unterschieden zwischen dem Fall der nicht parallel zu [111]-Richtung belasteten rhomboedrischen Einheitszelle (a) und der parallel zur [111]-Richtung belasteten Einheitszelle (b).

der Polarisierung durchzuführen. Unter Belastung kann dann nur Schalten in der tetragonalen Phase nachgewiesen werden - sofern das  $c/a$ -Verhältnis niedrig ist. Wird wie in Abbildung 5.9 (b) die rhomboedrische Zelle in [111]-Richtung belastet so ist eine Umorientierung energetisch günstig, da diese mit einer remanenten Dehnungsänderung verbunden ist. Für den Fall von niedrigen tetragonalen Verzerrungen kann durch Messen der  $\{111\}$  - und  $\{100\}$  -Reflexe sowohl Schalten in der tetragonalen Phase als auch in der rhomboedrischen Phase nachgewiesen werden.

Weitere Aussagen über den Ursprung der in Abb. 4.45 gefundenen Intensitätsänderungen lassen sich nicht treffen, da Änderungen in der Reflexintensität u.a. durch komplexe mikrostrukturelle Einflüsse bestimmt sein können. So wurden beispielsweise in BF-PT und PLZT Zwischenphasen vorgeschlagen, die im Bereich der morphotropen Phasengrenze auftreten [101; 183]. Auch wurde in einem anderen bismuthaltigen System ( $\text{BiScO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ) die Existenz komplexer Strukturen von Mikrodomänen gezeigt [90]. Da dies in dem hier betrachteten System ebenfalls der Fall sein kann, wird der Ursprung der in NRSF2-Daten gefundenen Intensitätsveränderungen in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

Aussagen über mögliches Domänenschalten erlauben die am WAND gemessenen Diffraktogramme. Diese Daten bestätigen, dass in den niedrig dotierten Materialien kein Domänenschalten stattfindet, da keine Textur in den Diffraktogrammen sichtbar ist. In den höher dotierten Materialien ist ab einer Dotierkonzentration von 10 at% Lanthan eine Textur erkennbar, was zu dem Schluss führt, dass in diesen Zusammensetzungen Domänenschalten induziert wer-



den kann. Dies passt ebenfalls zu den bisher gefundenen Erkenntnissen, denn die mit 10 at% Lanthan dotierte Probe liegt oberhalb des Schwellenwertes für Domänenschalten. Während sich über die WAND-Daten klare Aussagen über Domänenschalten in der tetragonalen Phase treffen lassen, ist dies für die rhomboedrische Phase nicht möglich. Wie auch im Fall der Synchrotron-Messungen unter angelegtem elektrischen Feld, überlappen die  $\{111\}$ -Reflexe der rhomboedrischen und tetragonalen Phase zu stark, um das Domänenschalten in der rhomboedrischen Phase auflösen zu können.

Nach den bisherigen Erkenntnissen können die hohen Dehnungen der mit 0-5 at% Lanthan dotierten Zusammensetzungen nicht über Domänenschalten erklärt werden. Daher wird für die Erklärung der in diesen Systemen erreichten Dehnung die Reflexposition herangezogen. Die in Abbildung 4.44 aufgetragenen Gitterdehnungen als Funktion der äußeren Belastung zeigen beispielsweise, dass die rhomboedrische Phase eine deutliche Gitterdehnung in  $\langle 200 \rangle$ -Richtung aufweist, während die tetragonale Phase in  $[200]$ - und  $[002]$ -Richtung nur eine sehr geringe Dehnung zeigt. Dies wurde ebenfalls in der Literatur beobachtet, wo eine besonders hohe Sensitivität der rhomboedrischen (200)-Reflexe auf mechanische Spannungen gefunden wurde [145; 146]. In rhomboedrischem PZT wird die makroskopisch messbare Dehnung zu einem großen Teil aus Gitterdehnung erzeugt [180], während in tetragonalen Proben die Dehnung zu einem Großteil aus Domänenschalten resultiert. In BF-PT mit einem  $c/a$ -Verhältnis oberhalb von 1,045 ist Domänenschalten hochgradig unterdrückt, wodurch angenommen werden muss, dass die rhomboedrische Phase über Gitterdehnung der (200)-Ebene einen signifikanten Beitrag zur makroskopisch beobachteten maximalen Dehnung liefert. Des weiteren führt der Vergleich der intrinsischen E-Moduli mit den makroskopischen E-Moduli zu der Annahme, dass das makroskopische linear-elastische Verhalten zu einem großen Teil durch die rhomboedrische Phase bestimmt wird, da die makroskopischen Werte nahe an den intrinsischen Werten der rhomboedrischen Struktur liegen.

Diese Schlussfolgerungen wurden unter der Annahme gemacht, dass die mikroskopischen Spannungen gleich den makroskopischen Spannungen sind. Dies ist in Wahrheit nicht der Fall, da immer auch intergranulare Wechselwirkungen und Inhomogenitäten berücksichtigt werden müssen, die sich verändernd auf den lokalen und auch globalen Spannungszustand in der Probe auswirken. Zusätzlich ist zu beachten, dass die elastischen Eigenschaften der rhomboedrischen und tetragonalen Einheitszelle stark anisotrop sind. Die hier diskutierten intrinsischen E-Moduli geben daher *nur* die elastischen Eigenschaften der rhomboedrischen  $(200)_R$ -, der tetragonalen  $(200)_T$ - und der tetragonalen  $(002)_T$ -Ebene wieder. Andere Gitterebenen, wie die tetragonale (111)-Ebene, besitzen wahrscheinlich eine andere Steifigkeit, und tragen so ebenfalls zu einem deutlichen Teil zur Dehnung bei.

Abschließend soll hier erwähnt sein, dass die für die rhomboedrische (200)-Ebene beobachtete remanente Dehnung nicht eindeutig erklärt werden kann. Es wurde zwar von Hall et al. [145; 146] gezeigt, dass die rhomboedrische Phase in  $[200]$ -Richtung eine erhöhte Sensitivität auf mechanische Spannungen besitzt, welche durch nicht-180°-Schalten hervorgerufen wurde. Doch kann aufgrund der Reflexintensitäten und der WAND-Daten ausgeschlossen werden, dass Domänenschalten für die remanente Gitterdehnung verantwortlich ist. Eine mögliche Erklärung ist Domänenschalten in der rhomboedrischen Phase, welche in dieser Messung nicht

beobachtet werden konnte. Eine weitere Möglichkeit ist eine irreversible Veränderung im internen Spannungszustand während der mechanischen Druckbelastung, hervorgerufen durch die hohe spontane Dehnung im Material.

## 5.4 Temperatureinflüsse

Die Daten der temperaturabhängigen XRD-Messungen zeigen einen linearen Rückgang der tetragonalen Verzerrung als Funktion der Temperatur. Es wird jedoch erwartet, dass der Verlauf des  $c/a$ -Verhältnisses über der Temperatur Curie-Weiss-Verhalten zeigen sollte. Warum statt dessen ein linearer Rückgang des  $c/a$ -Verhältnisses zu sehen ist, ist bisher unklar. Dennoch deckt sich das beobachtete Verhalten zumindest teilweise mit den Literaturwerten. So zeigten Sunder et al. [22] und Chen et al. [105] et al., die HT-XRD-Untersuchungen an undotiertem BF-PT durchführten, dass auch in deren Messungen die Ausdehnung der  $a$ -Achse zunahm, während sich die  $c$ -Achse verkleinerte.

Bei Betrachtung des Volumens der tetragonalen Einheitszelle als Funktion der Temperatur wird deutlich, dass sich die Lanthandotierung nicht nur auf die Curie-Temperatur auswirkt, sondern auch strukturell auf das temperaturabhängige Verhalten. Für niedrige Lanthankonzentrationen führt eine Temperaturerhöhung zu einer Volumenkontraktion, die bereits unterhalb der Curie-Temperatur in eine Volumenzunahme umschlägt (siehe Abb. 4.51). Eine negative thermische Ausdehnung wurde für undotiertes BF-PT von Chen et al. [105] ebenfalls gezeigt. Wird die Lanthandotierung erhöht, so reduziert sich die Volumenkontraktion immer mehr, und der Umschlagspunkt verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Dies führt zu der Annahme, dass es mit zunehmender Lanthandotierung auch strukturell zu einem Übergang im Materialverhalten kommt, welcher hier bei etwa 5-7,5 at% Lanthan einsetzt. Möglicherweise spielt dieser Übergang ebenfalls eine Rolle in den elektrischen und mechanischen Eigenschaften, da er nahe an der Schwellenwertkonzentration einsetzt. Trotzdem bleiben zunächst Aussagen über eine mögliche Korrelation zu den elektrischen und mechanischen Eigenschaften spekulativ. Der Übergang scheint nicht mit der Curie-Temperatur korreliert zu sein, da er immer deutlich unterhalb von  $T_c$  einsetzt. Dies wird in Abbildung 5.10 beispielhaft gezeigt. Für die niedrig dotierten Proben ist am deutlichsten die Diskrepanz zwischen der Curie-Temperatur und dem Übergangspunkt im temperaturabhängigen Volumen zu erkennen. Ein Übergangspunkt, so wie er stellenweise in den HT-XRD-Daten zu sehen ist, ist in den temperaturabhängigen Permittivitätsmessungen nicht zu erkennen. Im Fall einer Phasenumwandlung würde sich diese in einem lokalen Maximum widerspiegeln, was nicht gefunden wurde. Eine Spekulation über die Gründe für das Verhalten des Volumens erscheinen aufgrund mangelnder experimenteller Beweise zu gewagt.

Die Permittivität und der dielektrische Verlust als Funktion der Lanthandotierung decken sich weitgehend mit den in der Literatur zu findenden Werten [24; 184]. Das schließt auch die höchst dotierte Zusammensetzung ein, für die in der Literatur ein gleiches dielektrisches Verhalten gezeigt wurde [24; 184]. Auch die lanthanabhängige Abnahme der Curie-Temperatur steht im Einklang mit der Literatur [24; 108; 112].

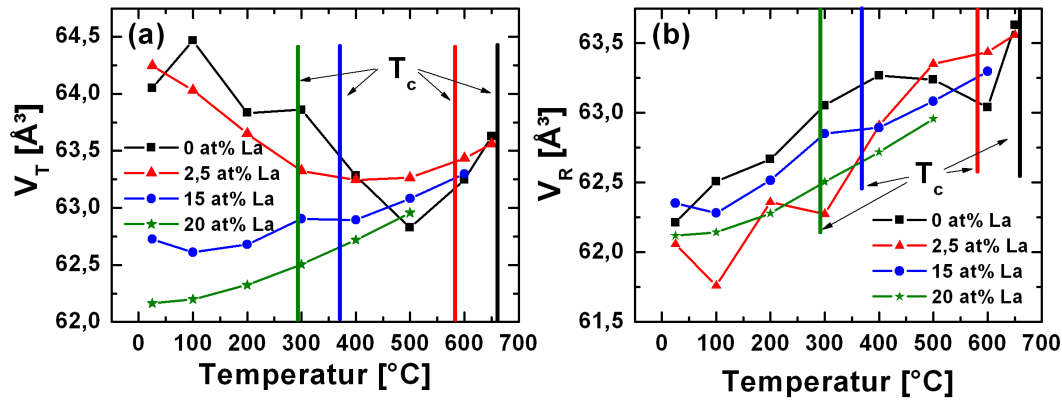


Abbildung 5.10: Volumen der tetragonalen (a) und rhomboedrischen (b) Elementarzelle von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  mit  $y = 0, 0,025, 0,15$  und  $0,20$ . Die Linien zeigen die Lage der jeweiligen Curie-Temperatur, wobei Datenpunkte die oberhalb der Curie-Temperatur aufgenommen wurden dem Volumen der kubischen Struktur entsprechen.

Die  $\epsilon(T)$ -Daten erlauben auch die Bestätigung, dass sich das Materialverhalten der höchst dotierten Probe grundlegend verändert hat. Anhand der Permittivitätsdaten lässt sich feststellen, dass das Verhalten dieser Zusammensetzung dem eines Relaxormaterials entspricht. Dies zeigt sich durch das stark verschmierte Permittivitätsmaximum und der in Abbildung 4.54 gezeigten Frequenzabhängigkeit. Die frequenzabhängige Verschiebung des Permittivitätsmaximums zu höheren Temperaturen ist ein Kriterium für Relaxorverhalten [185; 186]. Die Annahme, dass es sich bei diesem Material um ein Relaxormaterial handelt, wurde auch von Chen et al. [184] getroffen. Der Grund für das leicht abweichende Verhalten der bei 100 Hz und 1 kHz gemessenen Daten wird in der hohen Leitfähigkeit von BF-PT gesehen. Eine weitere Phasenumwandlung wird ausgeschlossen, da dieses Verhalten im Bereich hoher Frequenzen nicht mehr sichtbar ist.

Die dielektrische Permittivität hat auch Einfluss auf den piezoelektrischen Koeffizienten als Funktion der Temperatur. Der piezoelektrischen Koeffizient ist über Gleichung 5.1 mit der Permittivität korreliert [2].

$$d_{33} = 2 \cdot Q_{11} \cdot P_3 \cdot \epsilon_{33} \quad (5.1)$$

So lässt sich auch das Verhalten von  $d_{33}$  über der Temperatur erklären. Der in Abb. 4.56 zu sehende Anstieg in  $d_{33}$  ist auf den Anstieg von  $\epsilon_{33}$  zurückzuführen. Der bei  $T_d$  eintretende Abfall in  $d_{33}$  ist jedoch auf die Abnahme in der Polarisation zurückzuführen. Zusammen mit Abb. 4.58 zeigt sich, dass das Depolarisationsverhalten von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  durch die Curie-Temperatur limitiert wird. Eine Ausnahme ist wieder die höchst dotierte Probe, deren Domänenstruktur aufgrund der hohen Lanthandotierung sehr instabil ist. Daher findet Depolarisation bereits weit unterhalb von  $T_c$  statt, wie an der Differenz von  $T_d$  und  $T_c$  zu sehen ist. Zur Bestätigung des Depolarisationsverhaltens wird eine an einer einzelnen gepolten BF-PT-Probe durchgeführte HT-XRD-Messung herangezogen. Diese ist in Abbildung 5.11 (a) und (b) gezeigt, und bestätigt zumindest für die Zusammensetzung  $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3-$

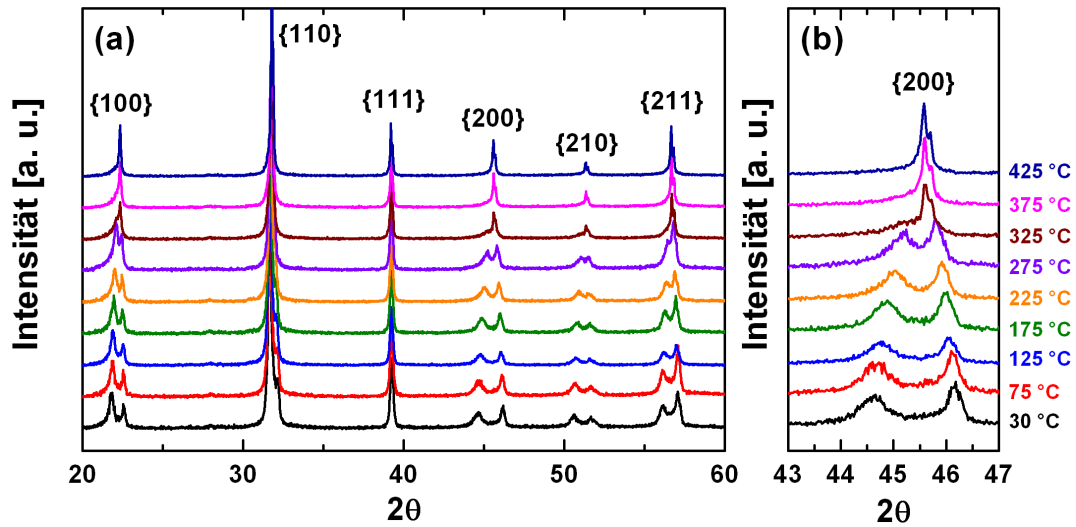


Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramme der Zusammensetzung  $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3-0,44\text{PbTiO}_3$  aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen (a) und vergrößert dargestellte  $\{200\}$ -Reflexe (b).

$0,44\text{PbTiO}_3$ , dass die Proben knapp unterhalb der Curie-Temperatur depolarisieren. Dies ist anhand der  $\{200\}$ -Reflexintensitäten zu sehen, welche sich entsprechend dem Polungsgrad ändern. Die  $\{200\}$ -Reflexe sind in Abbildung 5.11 (b) noch einmal vergrößert dargestellt, um die Veränderungen besser sichtbar zu machen. Dort ist zu sehen, dass sich die Reflexintensitäten zwischen 275 und 325 °C ändern, was der Phasenumwandlung in die paraelektrische kubische Phase entspricht. Dieses Temperaturintervall passt sowohl zu dem in der Permittivität gefundenen Wert für  $T_c = 293^\circ\text{C}$  als auch zu der gefundenen Depolarisationstemperatur von  $T_d = 258^\circ\text{C}$ .

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In der hier vorgelegten Arbeit wurden die Auswirkungen einer erhöhten tetragonalen Verzerrung auf das Schaltverhalten von Ferroelektrika am Modellsystem  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  untersucht. Die Untersuchungen umfassten neben rein elektrischen und mechanischen Charakterisierungsmethoden auch *ex situ* und *in situ* Strukturuntersuchungen mittels Röntgen- oder Neutronenbeugung. Dabei wurde auch das temperaturabhängige Verhalten von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  untersucht. Die Dotierkonzentration betrug 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20 und 30 at% Lanthan und ermöglichte so eine Variation der Tetragonalität von 1.10 bis 1.01.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Strukturaufklärung wurde festgestellt, dass die tetragonale Verzerrung und die damit verbundenen internen Spannungen starken Einfluss auf die Kristallstruktur und das Phasenverhältnis haben. In der Literatur klar als Zusammensetzungen der morphotropen Phasengrenze definierte Stöchiometrien besaßen im Zustand der gesinterten Keramik keine rhomboedrisch/tetragonal gemischte Struktur mehr. Dies war der Fall, obwohl sie in Pulverform beide Phasen enthielten (Pulver-MPB). Aufgrund der hohen internen Spannungen wandelt sich dabei die tetragonale Phase in die rhomboedrische Phase um. Erst eine Erhöhung der  $\text{PbTiO}_3$ -Konzentration stabilisierte die tetragonale Struktur auch in der gesinterten Keramik (Volumen-MPB). Dabei wurde gefunden, dass die für die Stabilisierung nötige Menge an zusätzlichem  $\text{PbTiO}_3$  mit der Lanthandotierung abnimmt, da die mechanischen Spannungen aufgrund der reduzierten tetragonalen Verzerrung zurück gehen. Im Fall von Lanthan-dotiertem BF-PT führt nicht nur die Zugabe von Lanthan zu einer Verschiebung der morphotropen Phasengrenze sondern auch die hohe tetragonale Verzerrung, wobei die Gesamtverschiebung trotz allem weiterhin primär chemischer Natur - also durch die Lanthanzugabe bedingt - ist.

Elektrische Messungen von Pulver- und Volumen-MPB-Proben verdeutlichten, dass die Unterschiede in den Eigenschaften marginal sind. Beide Materialgruppen zeigen nahezu das gleiche Verhalten. Das Materialverhalten beider Stöchiometrien wurde über den von Rossetti et al. [33; 34] postulierten Verlauf der freien Energie als Funktion der Polarisationsrichtung erklärt, welche im Bereich der morphotropen Phasengrenze ihre Anisotropie verliert. Dies führt dann zu den im Bereich der MPB verbesserten Eigenschaften, da die zum Ändern der Polarisationsrichtung zu überwindende Energiebarriere minimal wird. Es wurde angenommen, dass sich die MPB in  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  über einen breiten Zusammensetzungsbereich erstreckt und beide Materialgruppen gleichermaßen vom Verlust der Anisotropie profitieren.

Weitergehende Untersuchungen zeigten, dass es einen Schwellenwert bezüglich der tetragonalen Verzerrung gibt, oberhalb dessen Domänenschalten unterdrückt ist. Dieser Schwellenwert der tetragonalen Verzerrung wurde zu  $c/a \approx 1,045$  bestimmt. Für Tetragonalitäten unterhalb dieses Wertes nehmen die Eigenschaften bzw. das Domänenschalten sprunghaft zu. Dabei wurde über Rayleigh-Messungen gezeigt, dass dieser Wert ebenfalls in Kleinsignalmessungen zu finden ist und nicht von der Belastungsamplitude abhängt. Er besitzt somit zumindest für BF-PT Gültigkeit. Die elektrischen Messungen zeigten auch, dass eine zu hohe Lanthandotierung zu einer Verhaltensänderung führt. Die Domänenstruktur von  $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3-0,46\text{PbTiO}_3$  wird instabil und die zuvor feldinduzierte Polarisation und Dehnung geht durch erhöhtes Zurückschalten wieder teilweise verloren. Aus diesen Messungen wird abgeleitet, dass beste Aktoreigenschaften in Materialien mit Tetragonalitäten von 1,01 bis 1,045 zu erwarten sind, während beste Sensoreigenschaften in Piezoelektrika mit tetragonalen Verzerrungen von 1,02 bis 1,045 vermutet werden.

Mechanische Belastung von  $(1-x)(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)\text{FeO}_3-x\text{PbTiO}_3$  zeigte, dass die tetragonale Verzerrung und die mit ihr gekoppelte spontane Dehnung ein zum Domänenschalten konkurrierender Faktor ist. Eine reduzierte tetragonale Verzerrung ermöglicht zwar mehr Domänenschalten, verringert allerdings auch die pro Schaltvorgang erreichbare Dehnung. Wird die spontane Dehnung zu sehr erniedrigt, wird pro Schaltvorgang immer weniger Dehnung erzeugt. Obwohl die Menge an schaltenden Domänen hoch ist, resultiert eine zu niedrige spontane Dehnung in einem Rückgang der makroskopisch erreichbaren Dehnung. Bis zu einem  $c/a$ -Verhältnis von 1,045 besitzt das Domänenschalten den größeren Einfluss auf die Materialparameter. Dies wurde durch Messungen bei erhöhter Temperatur bestätigt, welche eine Zunahme in der Dehnung zeigten. Oberhalb von  $c/a = 1,045$  hat dann die Abnahme der spontanen Dehnung mit der Lanthandotierung ein höheres Gewicht auf die erzielte Dehnung, was auch durch die Messungen bei erhöhter Temperatur untermauert wurde. Diese zeigten, dass eine Temperaturerhöhung eine Abnahme in der Dehnung zur Folge hat. Die besten ferroelastischen Eigenschaften wurden für tetragonale Verzerrungen gefunden, welche im Bereich des Schwellenwertes lagen. Zusammensetzungen mit einem solchen  $c/a$ -Verhältnis zeigen ein hohes Maß an Domänenschalten bei gleichzeitig hoher spontaner Dehnung. Der zuvor gefundene Schwellenwert für Domänenschalten konnte im Koerzitivfeld gefunden werden, das eine sprunghafte Abnahme im Bereich von  $c/a \approx 1,045$  zeigte. Somit besitzt der Schwellenwert auch Gültigkeit für rein mechanische Belastung. Normierungen der remanenten Dehnung und Rückschaltdehnung über der spontanen Dehnung zeigten, dass mit abnehmender Tetragonalität die Menge an Domänenschalten zunimmt. Die mit 30 at% dotierte Probe wurde auch im Rahmen der ferroelastischen Messungen als Spezialfall identifiziert, da sie aufgrund einer instabilen Domänenstruktur ein verstärktes Maß an normierter Rückschaltdehnung zeigte, während die normierte remanente Dehnung eine Abnahme zeigte.

Vergleiche zwischen der Energiedissipation bei elektrischer Belastung und der Energiedissipation bei mechanischer Belastung zeigten deutliche Unterschiede. So ist die Energiedissipation im elektrischen Fall für  $c/a < 1,045$  deutlich größer als die mechanisch induzierte Energiedissipation. Dies wurde depolarisierenden Feldern zugesprochen, die sich beim Entstehen einer makroskopischen Polarisation ausbilden. Im Falle der mechanischen Belastung einer ungepol-

ten Probe entsteht keine makroskopische Polarisierung, wodurch depolarisierende Felder als vernachlässigbar angesehen werden können.

In situ Beugungsmessungen unter elektrischer und mechanischer Belastung bestätigten das zuvor in den elektrischen und mechanischen Messungen gefundene Verhalten. So zeigten die Messungen an der Advanced Photon Source deutlich, dass Domänenschichten in BF-PT für elektrische Belastung erst ab einer Dotierkonzentration von 10 at% Lanthan messbar einsetzt und somit ebenfalls zum gefundenen Schwellenwert passt. Dabei konnten allerdings aufgrund des Reflexüberlapps keine Aussagen über das Verhalten der rhomboedrischen Phase getroffen werden. Messungen am Oak Ridge National Laboratory zeigten, dass die rhomboedrische Phase bei mechanischer Belastung ein hohes Maß an intrinsischer Dehnung entlang der kristallographischen  $\langle 200 \rangle$ -Richtung aufweist. Dabei wurde nur eine geringe Dehnung für die tetragonalen  $\langle 200 \rangle$ -Richtungen gefunden. Zusammen mit den Daten, die am Wide Angle Diffractometer aufgenommen wurden, konnte gezeigt werden, dass auch im mechanischen Belastungsfall Domänenschichten erst ab einer Konzentration von 10 at% Lanthan einsetzt und sich auch in diesem Fall mit dem gefundenen Schwellenwert deckt. Wegen des eingeschränkten Messbereichs und des großen Reflexüberlapps konnte auch hier keine Aussage über mögliches Domänenschichten in der rhomboedrischen Phase getroffen werden.

Temperaturabhängige Messungen konnten zeigen, dass die tetragonale Verzerrung linear mit der Temperatur abnimmt, während eine Erhöhung der Lanthankonzentration auch bei erhöhten Temperaturen in einem exponentiellen Verlauf der tetragonalen Verzerrung resultiert. Auf das Volumen der tetragonalen Phase wirkt sich die Veränderung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  unterschiedlich aus. Im Bereich von 0 bis 2,5 at% Lanthan führt eine Temperaturerhöhung zu einer Volumenkontraktion. Es wurde angenommen, dass diese Reduktion im Volumen zu einer Abnahme der inneren Spannungen führt. Ab einem Punkt, der immer deutlich unterhalb von  $T_c$  liegt und für dessen Lage bisher keine Erklärung gefunden werden konnte, steigt dann das Volumen wieder an. Im Bereich von 5-7,5 at% Lanthan wurde eine Veränderung im temperaturabhängigen Volumenverhalten gezeigt. Allerdings ist auch hier noch keine passende Erklärung vorhanden.

Die Messung der temperaturabhängigen Permittivität erlaubte die Ermittlung der jeweiligen Curie-Temperatur. Außerdem ermöglichte sie es, das veränderte Verhalten der höchst-dotierten Probe zu erklären. Es wurde gezeigt, dass sich diese Probe wie ein Relaxor verhält. Messungen des Piezokoeffizienten über der Temperatur zeigten, dass die Curie-Temperatur der limitierende Faktor beim Depolarisationsverhalten von BF-PT ist. Sowohl  $T_c$  als auch  $T_d$  nehmen mit zunehmender Lanthankonzentration linear ab. Die höchstdotierte Probe zeigt dabei eine Depolarisationstemperatur, die aufgrund einer instabilen Domänenstruktur deutlich unterhalb der Curie-Temperatur liegt.

# Literaturverzeichnis

- [1] F. X. Li, D. N. Fang, Y. M. Liu. "Domain switching anisotropy in poled lead titanate zirconate ceramics under orthogonal electromechanical loading". *J. Appl. Phys.* **100**, 084101 (2006)
- [2] G. H. Haertling. "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999)
- [3] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, New York (1971)
- [4] C. S. Lynch. "The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT". *Acta Mater.* **44**, 4137 (1996)
- [5] K. H. Härdtl A. B. Schäufele. "Ferroelastic Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 2637 (1996)
- [6] H. Cao, A. G. Evans. "Nonlinear Deformation of Ferroelectric Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 890 (1993)
- [7] D. Fang, C. Li. "Nonlinear electric-mechanical behavior of a soft PZT-51 ferroelectric ceramic". *J. Mater. Sci.* **34**, 4001 (1999)
- [8] J. L. Jones, M. Hoffman, S. C. Vogel. "Orientation-dependent lattice strains in lead zirconate titanate under mechanical compression by in situ neutron diffraction". *Physica B* **385-386**, 548 (2006)
- [9] R. Yimnirun, Y. Laosiritaworn, S. Wongsanmai. "Effect of uniaxial compressive pre-stress on ferroelectric properties of soft PZT ceramics". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 759 (2006)
- [10] G. Catalan, A. Janssens, G. Rispens, S. Csiszar, O. Seeck, G. Rijnders, D.H. A. Blank, B. Noheda. "Polar Domains in Lead Titanate films under Tensile Strain". *Phys. Rev. Lett.* **96**, 127602 (2006)
- [11] J. L. Jones, M. Hoffman, S. C. Vogel. "Ferroelastic domain switching in lead zirconate titanate measured by in situ neutron diffraction". *Mech. Mater.* **39**, 283 (2007)
- [12] A. B. Kounga, T. Granzow, E. Aulbach, M. Hinterstein, J. Rödel. "High-temperature poling of ferroelectrics". *J. Appl. Phys.* **104**, 024116 (2008)
- [13] T. Granzow, A. B. Kounga, E. Aulbach, J. Rödel. "Electromechanical poling of piezoelectrics". *Appl. Phys. Lett.* **88**, 252907 (2006)
- [14] T. Granzow, Th. Leist, A. B. Kounga, E. Aulbach, J. Rödel. "Ferroelectric properties of lead zirconate titanate under radial load". *Appl. Phys. Lett.* **91**, 142904 (2007)
- [15] E. A. McLaughlin, T. Liu, C. S. Lynch. "Relaxor ferroelectric PMN-32% PT crystals under stress and electric field loading: I-32 mode measurements". *Acta Mater.* **52**, 3849 (2004)
- [16] B. S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai, M. F. Chrisholm, L. A. Boatner, B. J. Wilkens. "Domain formation and strain relaxation in epitaxial ferroelectric heterostructures". *Phys. Rev. B* **49**, 14865 (1994)
- [17] A. Achuthan, C. T. Sun. "Domain switching in ferroelectric ceramic materials under combined loads". *J. Appl. Phys.* **97**, 114103 (2005)
- [18] "EU-Directive 2002/96/EC: Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)". *Off. J. Eur. Union* **46**, 24 (2003)
- [19] "EU-Directive 2002/95/EC: Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS)". *Off. J. Eur. Union* **46**, 19 (2003)
- [20] T. R. Shrout, R. Eitel, C. Randall. *High performance, high temperature perovskite piezoelectric ceramics*. in *Piezoelectric Materials and Devices* (2002)
- [21] S. A. Fedulov, P. B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya, Y. N. Venevtsev. "Complete phase diagram of the  $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  system". *Soviet Physics-solid state* **6**, 375-377 (1964)



- [22] V. V. S. S. Sai Sunder, A. Halliyal, A. M. Umarji. "Investigation of tetragonal distortion in the  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{BiFeO}_3$  system by high-temperature x-ray diffraction". *J. Mater. Res.* **10**, 1301–1306 (1995)
- [23] A. J. Bell, A. X. Levander, S. L. Turner, T. P. Comyn. "Internal stress and phase coexistence in bismuth ferrite-lead titanate ceramics". "Proc. 16th IEEE ISAF", 406 (2007)
- [24] J. R. Cheng, L. E. Cross. "Effects of La substituent on ferroelectric rhombohedral/tetragonal morphotropic phase boundary in  $(1-x)(\text{Bi},\text{La})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  piezoelectric ceramics". *J. Appl. Phys.* **94**, 5188–5192 (2003)
- [25] W. G. Cady. *Piezoelectricity: an introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals*. McGraw-Hill (1946)
- [26] A. S. Sonin, B. A. Strukow. *Einführung in die Ferroelektrizität*. Vieweg (1974)
- [27] M. E. Lines, A. M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press (1977)
- [28] V. M. Goldschmidt. "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII: Die Gesetze der Krystallochemie". *Skifter utgitt av det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Shifter Norskevidenskap-Akad. I. Matem.-Naturvid. Klasse* **2**, 5–116 (1926)
- [29] J. Rödel, W. Jo, T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic. "Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1153 (2009)
- [30] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, S. E. Park. "Preparation and characterization of high temperature perovskite ferroelectrics in the solid-solution  $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ". *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 2002 (2002)
- [31] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, S. E. Park. "A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution". *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999)
- [32] K. A. Schönau, L. A. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R. A. Eichel, H. Kungl, M. J. Hoffmann. "Nanodomain structure of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure". *Phys. Rev. B* **75**, 184117 (2007)
- [33] G. A. Rossetti, A. G. Khachaturyan. "Inherent nanoscale structural instabilities near morphotropic boundaries in ferroelectric solid solutions". *Appl. Phys. Lett.* **91**, 072909 (2007)
- [34] G. A. Rossetti, A. G. Khachaturyan, G. Akcay, Y. Ni. "Ferroelectric solid solutions with morphotropic boundaries: Vanishing polarization anisotropy, adaptive, polar glass, and two-phase states". *J. Appl. Phys.* **103**, 114113 (2008)
- [35] U. Robels, G. Arlt. "Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects". *J. Appl. Phys.* **73**, 3454 (1993)
- [36] R. Ahluwalia, W. Cao. "Influence of dipolar defects on switching behavior in ferroelectrics". *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **63**, 012103–1–012103–4 (2000)
- [37] R. E. Garcia, B. D. Huey, J. E. Blendell. "Virtual piezoforce microscopy of polycrystalline ferroelectric films". *J. Appl. Phys.* **100**, 064105 (2006)
- [38] D. A. Hall, P. J. Stevenson. "High field dielectric behaviour of ferroelectric ceramics". *Ferroelectrics* **228**, 139 (1999)
- [39] D. Damjanovic, M. Demartin. "The Rayleigh law in piezoelectric ceramics". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 2057 (1996)
- [40] D. Damjanovic, M. Demartin. "Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics". *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 4943 (1997)
- [41] D. Damjanovic. "Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics". *J. Appl. Phys.* **82**, 1788 (1997)
- [42] D. V. Taylor, D. Damjanovic. "Evidence of domain wall contribution to the dielectric permittivity in PZT thin films at sub-switching fields". *J. Appl. Phys.* **82**, 1973 (1997)
- [43] D. A. Hall. "Rayleigh behaviour and the threshold field in ferroelectric ceramics". *Ferroelectrics* **223**, 319 (1999)

- [44] N. B. Gharb, S. Trolier-McKinstry. “Dielectric nonlinearity of  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  thin films with  $\{100\}$  and  $\{111\}$  crystallographic orientation”. *J. Appl. Phys.* **97**, 064106 (2005)
- [45] N. B. Gharb, I. Fujii, E. Hong, S. Trolier-McKinstry, D. V. Taylor, D. Damjanovic. “Domain wall contributions to the properties of piezoelectric thin films”. *J. Electroceram* **19**, 47 (2007)
- [46] P. M. Chaplya, G. P. Carman. “Compression of piezoelectric ceramic at constant electric field: Energy absorption through non-180 domain-wall motion”. *J. Appl. Phys.* **92**, 1504 (2002)
- [47] D. Zhou, M. Kamlah, D. Munz. “Effects of bias electric fields on the non-linear ferroelastic behavior of soft lead zirconate titanate piezoceramics”. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 867 (2005)
- [48] P. M. Chaplya, G. P. Carman. “Dielectric and piezoelectric response of lead zirconate-lead titanate at high electric and mechanical loads in terms of non-180° domain wall motion”. *J. Appl. Phys.* **90**, 5278 (2001)
- [49] D. Zhou, M. Kamlah, D. Munz. “Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT”. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 425 (2005)
- [50] I. Kerkamm, P. Hiller, T. Granzow, J. Rödel. “Correlation of small- and large-signal properties of lead zirconate titanate multilayer actuators”. *Acta Mater.* **57**, 77 (2009)
- [51] R. E. Eitel, C. A. Randall, T. R. Shrout, P. W. Rehrig. “New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on  $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics”. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 5999–6002 (2001)
- [52] H. Y. Lee, S. J. Zhang, T. R. Shrout. “Development of high  $T_c$  PMN-PZT piezoelectric single crystals by the solid-state crystal growth (SSCG) technique”. “ISAF”, 1 (2008)
- [53] A. Amin, H. Y. Lee, B. Kelly. “High transition temperature lead magnesium niobate-lead zirconate titanate single crystals”. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242912 (2007)
- [54] S. Zhang, S. M. Lee, D. H. Kim, H. Y. Lee, T. R. Shrout. “Characterisation of high  $T_c$   $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  single crystals fabricated by solid state crystal growth”. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 232911 (2007)
- [55] R. Duan, R. F. Speyer. “High Curie temperature perovskite  $\text{BiInO}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics”. *J. Mater. Res.* **19**, 2185–2193 (2004)
- [56] B. Q. Quin, Y. Chen, Y. Jiang, Y. Jiang, X. Yue, D. Xiao, J. Zhu. “Preparation and Characterization of  $(1-x)\text{BiInO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  ceramics”. “ISAF”, 616 (2007)
- [57] T. P. Comyn, S. P. McBride, A. J. Bell. “Processing and electrical properties of  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics”. *Mater. Lett.* **58**, 3844–3846 (2004)
- [58] Y. N. Venevstev, G. S. Zhdanov, S. N. Solov’ev, E. V. Bezus, V. V. Ivanova, S. A. Fedulov, A. G. Kapyshev. “Crystal chemical studies of substances with perovskite type structure and special dielectric properties”. *Sov. Phys. Crystallogr.* **5**, 594 (1960)
- [59] J. R. Cheng, W. Z. Zhu, L. E. Cross. “Fabrication and characterization of  $x\text{BiGaO}_3\text{-(1-x)PbTiO}_3$ : a high temperature reduced Pb-content piezoelectric ceramic”. *Mater. Lett.* **57**, 13–14 (2003)
- [60] V. Porokhonsky, S. Kamba, A. Pashkin, M. Savinov, J. Petzelt. “Broadband dielectric spectroscopy of  $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  piezoelectrics”. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1605–1607 (2003)
- [61] J. Chaigneau, J. M. Kiat, C. Malibert, C. Bogicevic. “Morphotropic phase boundaries in  $(1-x)(\text{BiScO}_3)\text{-}x(\text{PbTiO}_3)$  ( $0.6 < x < 0.75$ ) and their relation to chemical composition and polar order”. *Phys. Rev. B* **76**, 094111 (2007)
- [62] S. Chen, X. Dong, C. Mao, F. Cao. “Thermal stability of  $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$  piezoelectric ceramics for high-temperature sensor applications”. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3270–3272 (2006)
- [63] M. R. Suchomel, P. K. Davies. “Enhanced tetragonality in  $(x)\text{PbTiO}_3\text{-(1-x)Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  and related solid solution systems”. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262905 (2005)
- [64] I. Grinberg, M. R. Suchomel, W. Dmowski, S. E. Mason, H. Wu, P. K. Davies, A. M. Rappe. “Structure and polarization in the high  $T_c$  ferroelectric  $\text{Bi}(\text{Zn,Ti})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solutions”. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 107601 (2007)
- [65] C. A. Randall, R. Eitel, B. Jones, T. R. Shrout. “Investigation of a high  $T_c$  piezoelectric system:  $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-(x)PbTiO}_3$ ”. *J. Appl. Phys.* **95**, 3633–3639 (2004)

- [66] M. D. Snel, W. A. Groen, G. de With. "Investigation of the new piezoelectric system  $(1-x)\text{Bi}(\text{MgTi})_{0.5}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ". *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 3229–3233 (2005)
- [67] S. Zhang, C. Stringer, R. Xia, S. M. Choi, C. A. Randall, T. R. Shrout. "Investigation of bismuth-based perovskite system:  $(1-x)\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ". *J. Appl. Phys.* **98**, 034103 (2005)
- [68] S. M. Choi, C. J. Stringer, T. R. Shrout, C. A. Randall. "Structure and property investigation of a Bi-Based perovskite solid solution:  $(1-x)\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ". *J. Appl. Phys.* **98**, 034108 (2005)
- [69] G. Shabbir, A. H. Qureshi, S. Kojima, D. A. Hall. "Synthesis and dielectric investigations of  $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Zr}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  high temperature piezoelectric ceramics". *Ferroelectrics* **346**, 72–76 (2007)
- [70] S. Sharma, D. A. Hall, P. S. Mulage. "Structural studies of  $\text{BiFeO}_3$  modified BMZ-PT ceramics". *Mater. Lett.* **61**, 3352–3356 (2007)
- [71] A. H. Qureshi, G. Shabbir, D. A. Hall. "On the synthesis and dielectric studies of  $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  piezoelectric ceramic system". *Mater. Lett.* **61**, 4482–4484 (2007)
- [72] C. J. Stringer, R. E. Eitel, T. R. Shrout, C. A. Randall. "Phase transition and chemical order in the ferroelectric perovskite  $(1-x)\text{Bi}(\text{Mg}_{3/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  solid solution system". *J. Appl. Phys.* **97**, 024101 (2005)
- [73] M. D. Snel, W. A. Groen, G. de With. "New  $\text{Bi}(\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 89–93 (2006)
- [74] D. M. Stein, M. R. Suchomel, P. K. Davies. "Enhanced tetragonality in  $(x)\text{PbTiO}_3\text{-(1-x)Bi(B'B'')O}_3$  systems:  $\text{Bi}(\text{Zn}_{3/4}\text{W}_{1/4})\text{O}_3$ ". *Appl. Phys. Lett.* **89**, 132907 (06)
- [75] J. Chen, X. Wang, W. Jo, J. Rödel. "Microstructure and Electrical Properties of  $(1-x)\text{Bi}(\text{Li}_{1/3}\text{Zr}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  Piezoelectric Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1692 (2010)
- [76] S. Zhang, S. Priya, T. R. Shrout, C. A. Randall. "Low frequency polarisation behavior of  $x\text{BiScO}_3\text{-yBiGaO}_3\text{-(1-x-y)PbTiO}_3$  piezocrystals". *J. Appl. Phys.* **93**, 2880–2883 (2003)
- [77] S. J. Zhang, C. A. Randall, T. R. Shrout. "Electromechanical properties in rhombohedral  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  single crystals as a function of temperature". *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1152–L1154 (2003)
- [78] S. Zhang, C. A. Randall, T. R. Shrout. "Characterisation of perovskite piezoelectric single crystals of  $0.43\text{BiScO}_3\text{-}0.57\text{PbTiO}_3$  with high Curie temperature". *J. Appl. Phys.* **95**, 4291–4295 (2004)
- [79] S. J. Zhang, C. Randall, T. R. Shrout. "High Curie temperature piezocrystals in the  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  perovskite system". *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3150–3152 (2003)
- [80] C. A. Randall, R. E. Eitel, T. R. Shrout. "Transmission electron microscopy investigations of the high temperature  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  piezoelectric ceramic system". *J. Appl. Phys.* **93**, 9271–9274 (2003)
- [81] R. E. Eitel, S. J. Zhang, T. R. Shrout, C. A. Randall, I. Levin. "Phase diagram of the perovskite system  $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-xPbTiO}_3$ ". *J. Appl. Phys.* **96**, 2828–2831 (2004)
- [82] J. Chen, K. Nittala, J. L. Jones, P. Hu, X. Xing. "Structural evidence for the nonmonotonic trend of  $T_c$  in tetragonal  $\text{PbTiO}_3\text{-BiScO}_3$  solid solutions". *Appl. Phys. Lett.* **96**, 252908 (2010)
- [83] R. E. Eitel, T. R. Shrout, C. A. Randall. "Tailoring properties and performance of  $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-xPbTiO}_3$  based piezoceramics by lanthanum substitution". *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 8146–8150 (2004)
- [84] T. H. Song, R. E. Eitel, T. R. Shrout, C. A. Randall. "Dielectric and piezoelectric properties in the  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbO*SnO}_2$  Ternary System". *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5392–5397 (2004)
- [85] S. T. Zhang, M. H. Lu, D. Wu, Y. F. Chen, N. B. Ming. "Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched  $\text{BiFeO}_3$  ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure". *Appl. Phys. Lett.* **87**, 262907 (2005)
- [86] J. Cheng, R. Eitel, N. Li, L. E. Cross. "Structural and electrical properties of  $(1-x)\text{Bi}(\text{Ga}_{1/4}\text{Sc}_{3/4})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  piezoelectric ceramics". *J. Appl. Phys.* **94**, 605–609 (2003)

- [87] Y. Jiang, B. Qin, Y. Chen, W. Huang, Y. Zhao, Z. Xu, D. Xiao, J. Zhu. "Preparation and characterization of  $y\text{BiGaO}_3-(1-x-y)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$  piezoelectric ceramics". "ISAF", 2505 (2007)
- [88] H. Wen, X. Wang, C. Zhong, L. Shu, L. Li. "Epitaxial growth of sol-gel derived  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  thin film Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  single crystal substrate". *Appl. Phys. Lett.* **90**, 202902 (2007)
- [89] S. Chen, X. Dong, H. Yang, R. Liang, C. Mao. "Effects of niobium doping on the microstructure and electrical properties of  $0.36\text{BiScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$  ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 477–482 (2007)
- [90] C. J. Stringer, C. A. Randall. "In situ TEM investigations of the high-temperature relaxor ferroelectric  $\text{BiScO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ternary solid solution". *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 1802 (2007)
- [91] J. Xiao, A. Wu, P. M. Vilarinho. "Sol-gel derived morphotropic phase boundary  $0.37\text{BiScO}_3\text{-}0.63\text{PbTiO}_3$  thin films". *Appl. Phys. Lett.* **92**, 032902 (2008)
- [92] Y. Inaguma, A. Miyaguchi, M. Yoshida, T. Katsumata. "High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solution". *J. Appl. Phys.* **95**, 231–235 (2004)
- [93] I. Sterianou, I. M. Reaney, D. C. Sinclair, D. I. Woodward, D. A. Hall, A. J. Bell, T. P. Comyn. "High-temperature  $(1-x)\text{BiSc}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  piezoelectric ceramics". *Appl. Phys. Lett.* **87**, 242901 (2005)
- [94] A. Moure, M. Alguero, L. Pardo, E. Ringgaard, A. F. Pedersen. "Microstructure and temperature dependence of properties of morphotropic phase boundary  $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  piezoceramics processed by conventional routes". *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 237–245 (2007)
- [95] J. Chen, X. Tan, W. Jo, J. Rödel. "Temperature dependence of piezoelectric properties of high- $T_c$   $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ". *J. Appl. Phys.* **106**, 034109 (2009)
- [96] H. Kungl, R. Theissmann, M. Knapp, C. Baecht, H. Fuess, S. Wagner, T. Fett, M. J. Hoffmann. "Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron X-ray data". *Acta Mater.* **55**, 1849 (2007)
- [97] S. T. Zhang, Y. Zhang, M. H. Lu, C. L. Du, Y. F. Chen, Z. G. Liu, Y. Y. Zhu, N. B. Ming. "Substitution-induced phase transition and enhanced multiferroic properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ceramics". *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162901 (2006)
- [98] S. T. Zhang, L. H. Pang, Y. Zhang, Y. Zhang, M. H. Lu, Y. F. Chen. "Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0\text{-}0.40$ ) ceramics". *J. Appl. Phys.* **100**, 114108 (2006)
- [99] M. M. Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, S. V. Suryanarayana. "Ferroelectricity in a pure  $\text{BiFeO}_3$  ceramic". *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2764–2766 (2000)
- [100] C. Wang, M. Takahashi, H. Fujino, X. Zhao, E. Kume, T. Horiuchi, S. Sakai. "Leakage current of multiferroic  $(\text{Bi}_{0.6}\text{Tb}_{0.3}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$  thin films grown at various oxygen pressures by pulsed laser deposition and annealing effect". *J. Appl. Phys.* **99**, 054104 (2006)
- [101] D. I. Woodward, I. M. Reaney. "Crystal and domain structure of the  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solution". *J. Appl. Phys.* **94**, 3313–3318 (2003)
- [102] R. T. Smith, G. D. Achenbach, R. Gerson, W. J. James. "Dielectric properties of solid solutions of  $\text{BiFeO}_3$  with  $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$  at high temperature and high frequency". *J. Appl. Phys.* **39**, 70–74 (1968)
- [103] C. M. Yagnik, R. Gerson, W. J. James. "Mössbauer studies of  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  perovskite-type solid solutions". *J. Appl. Phys.* **42**, 395–399 (1971)
- [104] C. K. Saw, I. L. Kalnin. "Diffraction studies of ferroelectric lead titanate bismuth ferrite ceramic". "IEEE", volume 86, 429–431 (1986)
- [105] J. Chen, R. Xing, G. R. Li. "Structure and negative thermal expansion in the  $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  System". *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101914 (2006)
- [106] T. P. Comyn, T. Stevenson, A. J. Bell. "Piezoelectric properties of  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics". *J. de Phys.* **IV128**, 13–17 (2005)

- [107] A. B. Kouna Njiwa, E. Aulbach, J. Rödel, S. L. Turner, T. P. Comyn, A. J. Bell. “Ferroelasticity and R-Curve behavior in  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ ”. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1761–1763 (2006)
- [108] J. Cheng, S. Yu, J. Chen, Z. Meng, L. E. Cross. “Dielectric and magnetic enhancements in  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solutions with La doping”. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122911 (2006)
- [109] J. R. Cheng, N. Li, L. E. Cross. “Structural and dielectric properties of Ga-modified  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  crystalline solutions”. *J. Appl. Phys.* **94**, 5153–5157 (2003)
- [110] J. Cheng, Z. Meng, L. E. Cross. “High-field and high-Tc piezoelectric ceramics based on  $\text{Bi}(\text{Ga},\text{Fe})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  crystalline solutions”. *J. Appl. Phys.* **98**, 084102 (2005)
- [111] J. R. Cheng, R. Eitel, L. E. Cross. “Lanthanum-Modified  $(1-x)(\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  crystalline solutions: Novel morphotropic phase-boundary lead-reduced piezoelectrics”. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 2111–2115 (2003)
- [112] J. R. Cheng, L. E. Cross. “Lanthanum and gallium co-modified  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  crystalline solutions: lead reduced morphotropic phase boundary (MPB) piezoelectric ceramics”. “IEEE Ultrasonics Symposium”, 354–357 (2003)
- [113] N. Wang, J. Chen, A. Pyatakov, A. K. Zvezdin, J. F. Li, L. E. Cross, D. Viehland. “Multiferroic properties of modified  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ -based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization”. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **72**, 104434 (2005)
- [114] J. Cheng, Z. Meng, L. E. Cross. “Piezoelectric performance of lead-reduced  $(1-x)(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_3\text{-x}(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{TiO}_3$ ”. *J. Appl. Phys.* **96**, 6611–6615 (2004)
- [115] J. R. Cheng, L. E. Cross. “Modified  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  morphotropic phase boundary (MPB) piezoelectric ceramics for high temperature and high power applications”. “Mat. Res. Soc. Symp. Proc.”, volume 785, D4.2.1–D4.2.6 (2004)
- [116] W. M. Zhu, Z. G. Yea. “Improved dielectric and ferroelectric properties of high Curie temperature  $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-xPbTiO}_3$  ceramics by aliovalent ionic substitution”. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 232904 (2006)
- [117] T. Schlegel. *Elektrische Leitfähigkeit und piezoelektrisches Verhalten von Bismutferrit-Bleititanat*. Ph.D. thesis, Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaft, NAW (2007)
- [118] T. P. Comyn, T. Stevenson, A. J. Bell. “Piezoelectric properties of  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics”. *J. de Phys.* **IV128**, 13–17 (2005)
- [119] P. Lu, W. Zhang, D. Shen, W. Xue, M. Zhao. “A study on the relationship of phase equilibrium and electromechanical properties in the modified  $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  system”. “Int. Symp. Appl. Ferroel.”, volume 92, 545–547 (1992)
- [120] P. W. Lu, W. M. Zhang, W. R. Xue, X. F. Wang, W. Huebner. “Investigations of the phase diagram of the  $\text{PbTiO}_3\text{-BiFeO}_3$  System”. “ISAF”, 134–137 (1994)
- [121] J. S. Kim, C. I. Cheon, Y. N. Choi, P. W. Jang. “Ferroelectric and ferromagnetic properties of  $\text{BiFeO}_3\text{-PrFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  solid solutions”. *J. Appl. Phys.* **93**, 9263–9270 (2003)
- [122] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. *Materials Science and Technology: Processing of Ceramics Part I*, volume 17. VCH Weinheim (1996)
- [123] M. A. Khan, T. P. Comyn, A. J. Bell. “Processing of nanoparticulate bismuth ferrite lead titanate (BFPT) through high-energy milling”. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2608–2610 (2005)
- [124] W. M. Zhu, Z. G. Ye. “Effects of chemical modification on the electrical properties of  $0.67\text{BiFeO}_3\text{-}0.33\text{PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics”. *Ceram. Int.* **30**, 1435–1442 (2004)
- [125] J. Cheng, L. E. Cross. “Dielectric and ferroelectric properties of modified  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  thin films derived from sol-gel processing”. “Mat. Res. Soc. Symp. Proc.”, volume 784, C8.16.1–C8.16.5 (2004)
- [126] L. Hongri, L. Zuli, L. Quing, Y. Kailun. “Electric and magnetic properties of multiferroic  $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}(\text{PbTiO}_3)_x$  films prepared by the sol-gel process”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 1022–1027 (2006)
- [127] W. Sakamoto, H. Yamazaki, A. Iwata, T. Shimura, T. Yogo. “Synthesis and Characterisation of  $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$  thin films through metalorganic precursor solution”. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7315–7320 (2006)

- [128] H. Sheng, Z. Yue, Z. Gui, L. Li. "Synthesis of BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> powders by sol-gel auto-combustion process". *Key Eng. Mater.* **280-283**, 609–612 (2005)
- [129] C. Rui, Y. Shen-Wen, Z. Guan-Jun, C. Jin-Rong, M. Zhong-Yan. "Dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> thin films prepared by PLD". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **16**, 116–118 (2006)
- [130] S. Yu, R. Chen, G. Zhang, J. Cheng, Z. Meng. "Ferroelectric enhancement in heterostructured ZnO/BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>". *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212906 (2006)
- [131] T. L. Burnett, T. P. Comyn, A. J. Bell. "Flux growth of BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> single crystals". *J. Cryst. Growth* **285**, 156–161 (2005)
- [132] M. I. Mendelson. "Average grain size in polycrystalline ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 443 (1969)
- [133] *ASTM E 112-95 Standard test method for determining average grain size, 1995*
- [134] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. "General Structure Analysis System (GSAS)". Technical report, Los Alamos National Laboratory Report LAUR (2000)
- [135] B. H. Toby. "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS". *J. Appl. Cryst.* **34**, 210 (2001)
- [136] W. Jo. "Private Mitteilung". *Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaft, NAW* (2010)
- [137] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, d. Lourer, P. Scardi. "Rietveld refinement guidelines". *J. Appl. Cryst.* **32**, 36 (1999)
- [138] J. E. Daniels. "Determination of directionally dependent structural and microstructural information using high-energy X-ray diffraction". *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 1109 (2008)
- [139] M. Marsilius. "Private Mitteilung". *Technische Universität Darmstadt, Material- und Geowissenschaften, NAW* (2010)
- [140] K. An, W. B. Bailey, S. O. Craig, H. Choo, C. R. Hubbard, D. L. Erdman III. "NRSF2 load frame: design, control, and testing". *J. Neutron Res.* **15**, 207 (2007)
- [141] M. Popovici, A. Stoica, C. R. Hubbard, S. Spooner, H. Prask, T. Gnaeupel-Herold. "Multi-wafer focusing neutron monochromators and applications, in: Neutron Optics". "Proceedings of SPIE", volume 4509, 21 (2001)
- [142] C. Bedoya, C. Muller, J. L. Baudour, V. Madigou, M. Anne, M. Roubin. "Sr-doped PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramic: structural study and field-induced reorientation of ferroelectric domains". *Mater. Sci. Eng., B* **75**, 43 (2000)
- [143] J. L. Jones, E. B. Slamovich, K. J. Bowman. "Domain texture distributions in tetragonal lead zirconate titanate by x-ray and neutron diffraction". *J. Appl. Phys.* **97**, 034113 (2005)
- [144] A. Pramanick, A. D. Prewitt, M. A. Cottrell, W. Lee, A. J. Studer, K. An, C. R. Hubbard, J. L. Jones. "In situ neutron diffraction studies of a commercial, soft lead zirconate titanate ceramic: response to electric fields and mechanical stress". *Appl. Phys. A* **99**, 557 (2010)
- [145] D. A. Hall, A. Steuwer, B. Cherdhirunkorn, T. Mori, P. J. Withers. "A high energy synchrotron x-ray study of crystallographic texture and lattice strain in soft lead zirconate titanate ceramics". *J. Appl. Phys.* **96**, 4245 (2004)
- [146] D. A. Hall, A. Steuwer, B. Cherdhirunkorn, P. J. Withers, T. Mori. "Micromechanics of residual stress and texture development due to poling in polycrystalline ferroelectric ceramics". *J. Mech. Phys. Solids* **53**, 249 (2005)
- [147] J. E. Daniels, J. L. Jones, T. R. Finlayson. "Characterization of domain structures from diffraction profiles in tetragonal ferroelastic ceramics". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 5294 (2006)
- [148] J. Jones. "Private Mitteilung". *Materials Science and Engineering, University of Florida, USA* (2009)
- [149] A. G. Michette, S. J. Pfauntsch. "Laser plasma x-ray line spectra fitted using the Pearson VII function". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, 1186 (2000)
- [150] S. Katano, Y. Ishii, Y. Morii, H. R. Child, J. A. Fernandez-Baca. "Upgrade of the wide-angle neutron diffractometer at the high-flux isotope reactor". *Physica B* **241**, 198 (1998)

- [151] Nina Balke. *Ermüdung von  $Pb(Zr,Ti)O_3$  für unterschiedliche elektrische Belastungsformen*. Ph.D. thesis, Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaft, NAW (2006)
- [152] *Angaben der Firma Sinocera*
- [153] K. M. Rittenmyer, P. S. Dumbleday. “Direct measurement of the temperature-dependent piezoelectric coefficients of composite materials by laser Doppler vibrometry”. *J. Acoust. Soc.* **91**, 2254 (1991)
- [154] R. Herdier, D. Jenkins, E. Dogheche, D. Remiens, M. Sulc. “Laser Doppler vibrometry for evaluating the piezoelectric coefficient  $d_{33}$  on thin film”. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 093905 (2006)
- [155] *Polytec GmbH, Handbuch: Vibrometer Einpunkt-Messkopf OFV-505/-503*
- [156] E. Aulbach. “Private Mitteilung”. *Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaft, NAW* (2008)
- [157] K.G. Webber. “Private Mitteilung”. *Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaft, NAW* (2010)
- [158] *GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM, GSAS: Handbuch*
- [159] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1956)
- [160] D. Megaw, C. N. W. Darlington. “Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites”. *Acta Cryst.* **A31**, 161 (1975)
- [161] N. Uchida, T. Ikeda. “Electrostriction in perovskite-type ferroelectric ceramics”. *Jpn. J. Appl. Phys.* **6**, 1079 (1967)
- [162] M. Marsilius. “Energie dissipation als Funktion des elektrischen Feldes”. Unveröffentlichte Arbeit, Technische Universität Darmstadt, Materialwissenschaft, NAW
- [163] H. Grünbichler, J. Kreith, R. Bermejo, P. Supancic, R. Danzer. “Modelling of the ferroic material behaviour of piezoelectrics: Characterisation of temperature-sensitive functional properties”. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 249 (2010)
- [164] K.G. Webber, E. Aulbach, T. Key, M. Marsilius, T. Granzow, J. Rödel. “Temperature-dependent ferroelastic switching of soft lead zirconate titanate”. *Acta Mater.* **57**, 4614 (2009)
- [165] M. Marsilius, K. G. Webber, E. Aulbach, Torsten Granzow. “Comparison of the temperature-dependent ferroelastic behavior of hard and soft lead zirconate titanate ceramics”. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 2850 (2010)
- [166] D. Zhou, R. Wang, M. Kamlah. “Determination of reversible and irreversible contributions to the polarization and strain response of soft PZT using the partial unloading method”. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**, 2603 (2010)
- [167] N. J. Ramer, S. P. Lewis, E. J. Mele, A. M. Rappe. “First principles calculations for ferroelectrics”. “Fifth Williamsburg Workshop”, (1998)
- [168] M. Ahart, M. Somayazulu, R. E. Cohen, P. Ganesh, P. Dera, H. Mao, R. J. Hemley, Y. Ren, P. Liermann, Z. Wu. “Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics”. *Nature* **451**, 545 (2008)
- [169] S. Bhattacharjee, D. Pandey. “Stability of the various crystallographic phases of the multiferroic  $(1-x)BiFeO_3-xPbTiO_3$  system as a function of composition and temperature”. *J. Appl. Phys.* **107**, 124112 (2010)
- [170] S. E. Leach, R. E. Garcia, V. Nagarajan. “Edge and finite size effects in polycrystalline ferroelectrics”. *Acta. Mater. in Press* (2010). Doi:10.1016/j.actamat.2010.09.024
- [171] D. A. Hall, A. Steuwer, B. Cherdhirunkorn, T. Mori, P. J. Withers. “Analysis of elastic strain and crystallographic texture in poled rhombohedral PZT ceramics”. *Acta Mater.* **54**, 3075 (2006)
- [172] H. Kungl, M. J. Hoffmann. “Temperature dependence of poling strain and strain under high electric fields in LaSr-doped morphotropic PZT and its relation to changes in structural characteristics”. *Acta Mater.* **55**, 5780 (2007)
- [173] M. A. Khan, T. P. Comyn, A. J. Bell. “Large remanent polarisation in ferroelectric  $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$  thin films on Pt/Si substrates”. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 032901 (2007)

- [174] M. A. Khan, T. P. Comyn, A. J. Bell. "Growth and characterization of tetragonal bismuth ferrite-lead titanate thin films". *Acta Mater.* **56**, 2110 (2008)
- [175] D. A. Hall. "Nonlinearity in piezoelectric ceramics". *J. Mater. Sci.* **36**, 4575 (2001)
- [176] W. Jo, T. H. Kim, D. Y. Kim, S. K. Pabi. "Effects of grain size on the dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -30mol%  $\text{PbTiO}_3$  ceramics". *J. Appl. Phys.* **102**, 074116 (2007)
- [177] Z. A. Li, H. X. Yang, H. F. Tian, J. Q. Li, J. Cheng, J. Chen. "Transmission electron microscopy study of multiferroic  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  with  $x=0.1, 0.2$ , and  $0.3$ ". *Appl. Phys. Lett.* **90**, 182904 (2007)
- [178] R. Herbiet, U. Robels, H. Dederichs, G. Arlt. "Domain wall and volume contributions to material properties of PZT ceramics". *Ferroelectrics* **98**, 107 (89)
- [179] V. Y. Shur. "Correlated nucleation and self-organized kinetics of ferroelectric domains". J. Schmelzer, editor, "Nucleation Theory and Applications", chapter 6, 232–278. WILEY-VCH (2005)
- [180] M. J. Hoffmann, M. Hammer, A. Endriss, D. C. Lupascu. "Correlation between microstructure, strain behavior and acoustic emission of soft PZT ceramics". *Acta Mater.* **49**, 1301 (2001)
- [181] H. Kungl, R. Theissmann, M. Knapp, C. Baecht, H. Fuess, S. Wagner, T. Fett, M. J. Hoffmann. "Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron X-ray data". *Acta Mater.* **55**, 1849 (2007)
- [182] T. Mitsui, I. Tatsuzaki, E. Nakamura. *An introduction to the physics of ferroelectrics*. Gordon and Breach Science Publishers (1976)
- [183] J. Knudsen, D. I. Woodward, I. M. Reaney. "Domain variance and superstructure across the antiferroelectric/ferroelectric phase boundary in  $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{O}_3$ ". *J. Mater. Res.* **18**, 262 (2003)
- [184] J. Chen, Y. Qi, G. Shi, X. Yan, S. Yu, Jinrong Cheng. "Diffused phase transition and multiferroic properties of  $0.57(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ - $0.43\text{PbTiO}_3$  crystalline solutions". *J. Appl. Phys.* **104**, 064124 (2008)
- [185] G. A. Samara. "The relaxational properties of compositionally disordered  $\text{ABO}_3$  perovskites". *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R367 (2003)
- [186] A. A. Bokov, Z. G. Ye. "Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure". *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006)



## Anhang A

### Rietveld-Verfeinerung der Raumtemperaturröntgendaten

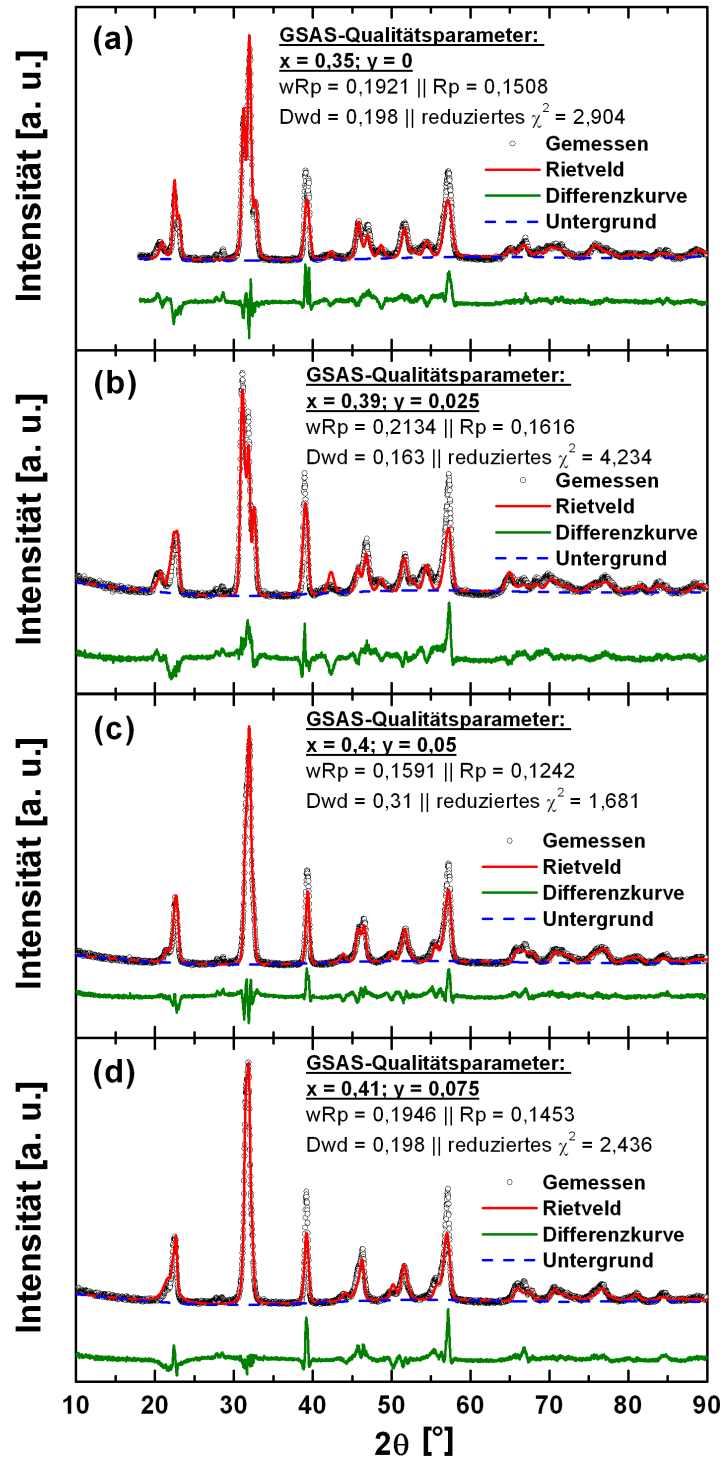


Abbildung A.1: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei Raumtemperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der Volumen-MPB. Gezeigt sind Verfeinerungen für Volumenproben mit  $y = 0$  (a),  $y = 0,025$  (b),  $y = 0,05$  (c) und  $y = 0,075$  (d), inklusive der GSAS-Qualitätsparameter  $wRp$ ,  $Rp$ ,  $Dwd$  und  $\chi^2$ .

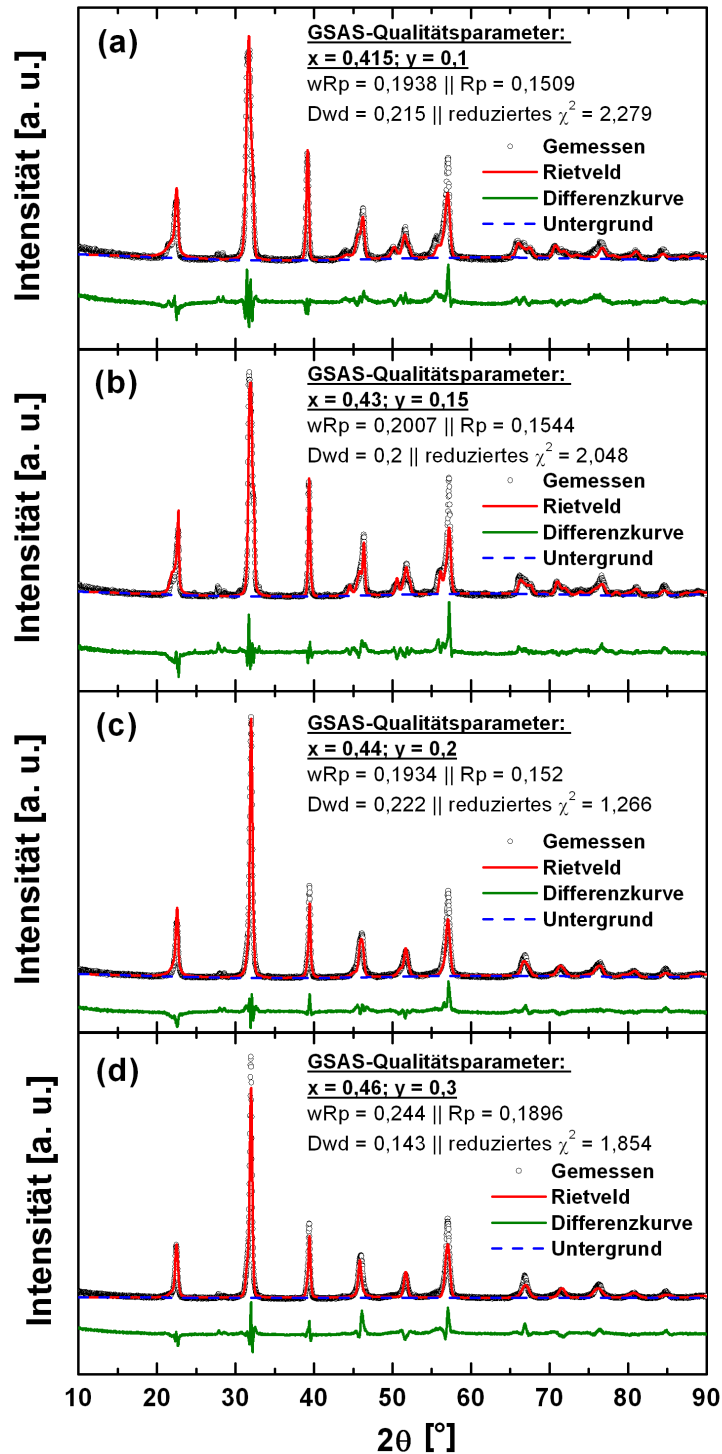


Abbildung A.2: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei Raumtemperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der Volumen-MPB. Gemessen an geschliffenen und ausgelagerten Volumenproben. Gezeigt sind Verfeinerungen für  $y = 0,1$  (a),  $y = 0,15$  (b),  $y = 0,2$  (c) und  $y = 0,3$  (d), inklusive der GSAS-Qualitätsparameter  $wRp$ ,  $Rp$ ,  $Dwd$  und  $\chi^2$ .

## Anhang B

### Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes ermittelt aus Rayleigh-Messungen

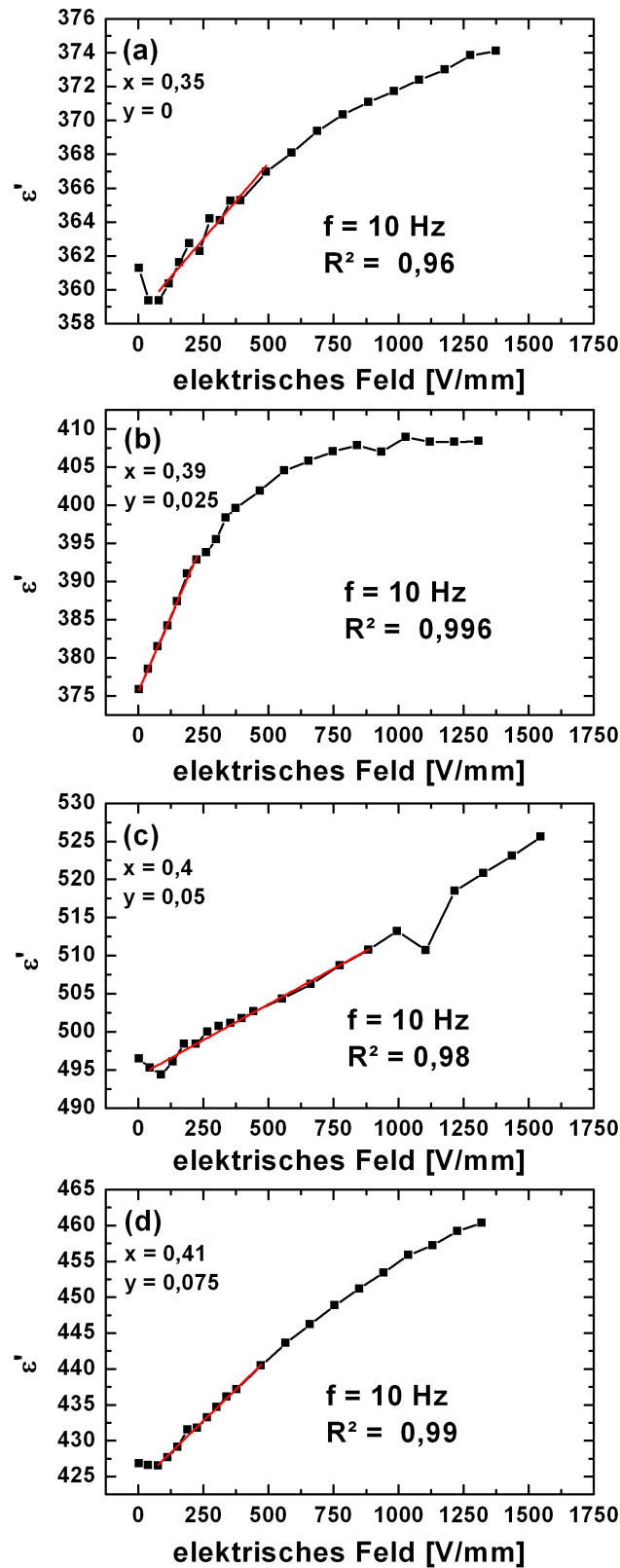


Abbildung B.1: Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen bei 10 Hz für  $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$  (a),  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$  (b),  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$  (c) und  $0,59(\text{Bi}_{0,925}\text{La}_{0,075})\text{FeO}_3\text{-}0,41\text{PbTiO}_3$  (d)

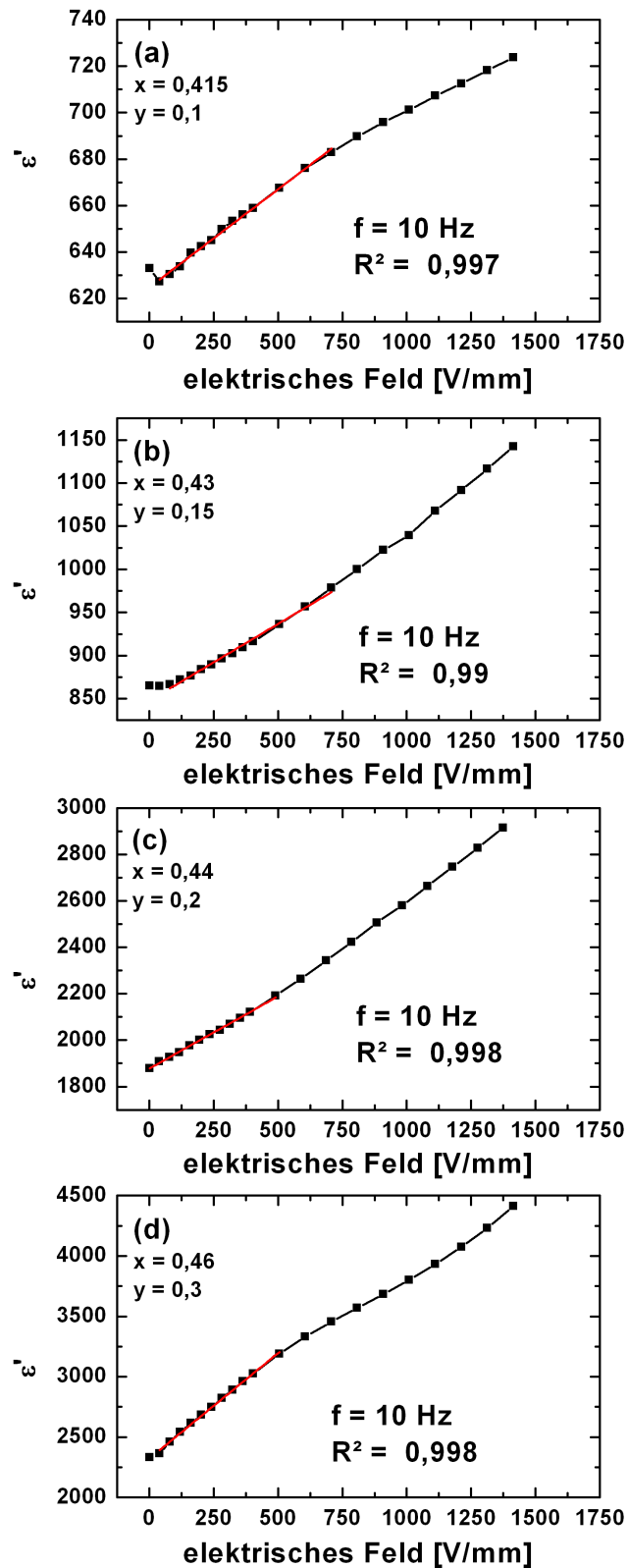


Abbildung B.2: Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen bei 10 Hz für  $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3\text{-}0,415\text{PbTiO}_3$  (a),  $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3\text{-}0,43\text{PbTiO}_3$  (b),  $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3\text{-}0,44\text{PbTiO}_3$  (c) und  $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3\text{-}0,46\text{PbTiO}_3$  (d)

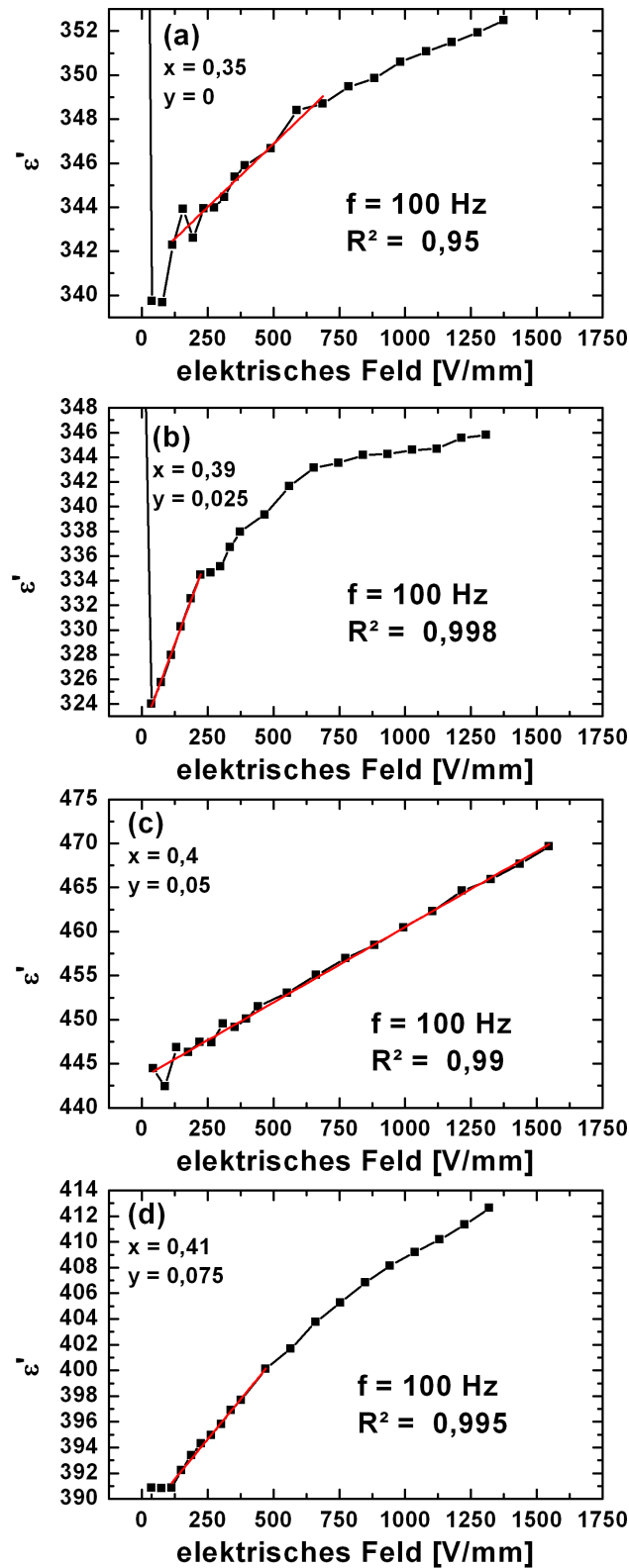


Abbildung B.3: Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen bei 100 Hz für  $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$  (a),  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$  (b),  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$  (c) und  $0,59(\text{Bi}_{0,925}\text{La}_{0,075})\text{FeO}_3\text{-}0,41\text{PbTiO}_3$  (d)

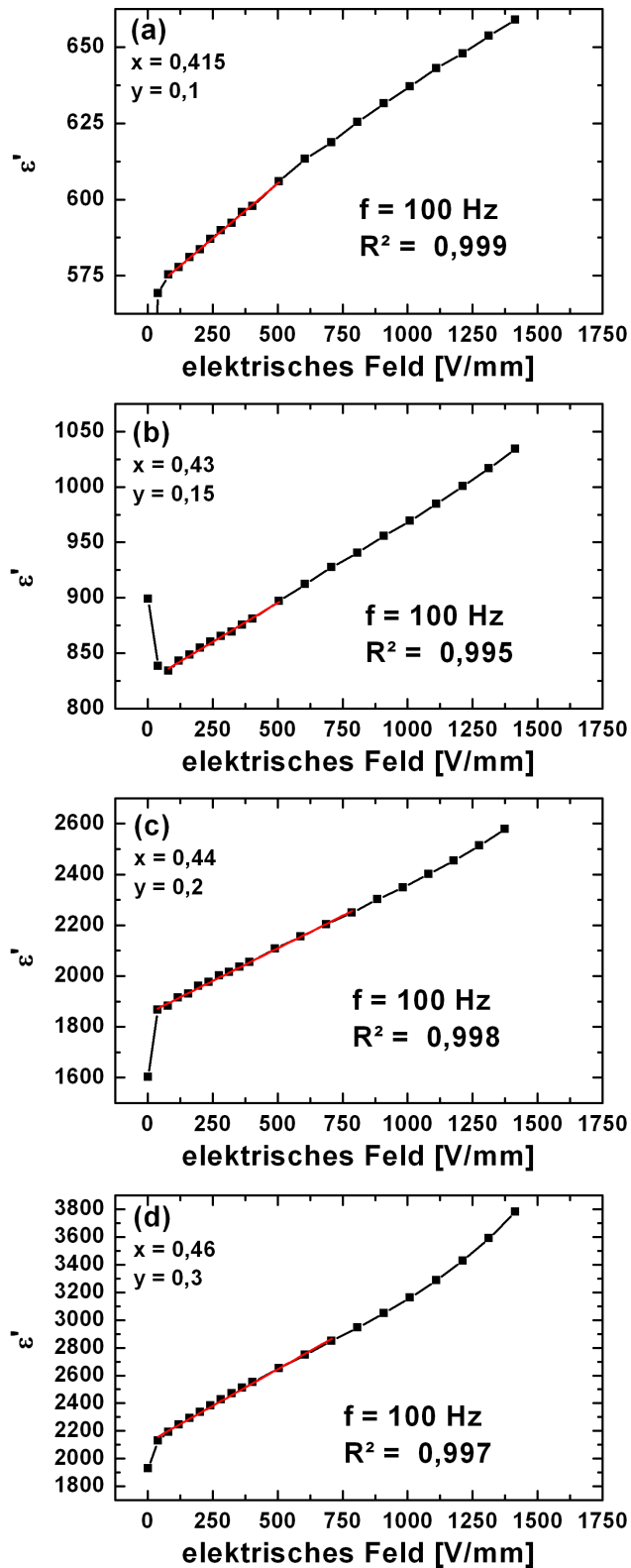


Abbildung B.4: Permittivität als Funktion des elektrischen Feldes, gemessen bei 100 Hz für  $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3\text{-}0,415\text{PbTiO}_3$  (a),  $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3\text{-}0,43\text{PbTiO}_3$  (b),  $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3\text{-}0,44\text{PbTiO}_3$  (c) und  $0,54(\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3})\text{FeO}_3\text{-}0,46\text{PbTiO}_3$  (d)



## Anhang C

# In situ Neutronenbeugung: Über Matlab angepasste Beugungsprofile

Die hier gezeigten Kurven wurden automatisch in MatLab, über das von Dr. Jacob L. Jones geschriebene Programm, erstellt. Sie zeigen die Intensität (in willkürlichen Einheiten) als Funktion des Beugungswinkels  $2\theta$  für verschiedene Lasten. Dargestellt sind sowohl die gemessenen Daten (grün), als auch die über Matlab angepassten Kurven (rot). Die Qualität der Anpassung wird über Rsq und über die Differenzkurve (schwarz) angegeben.

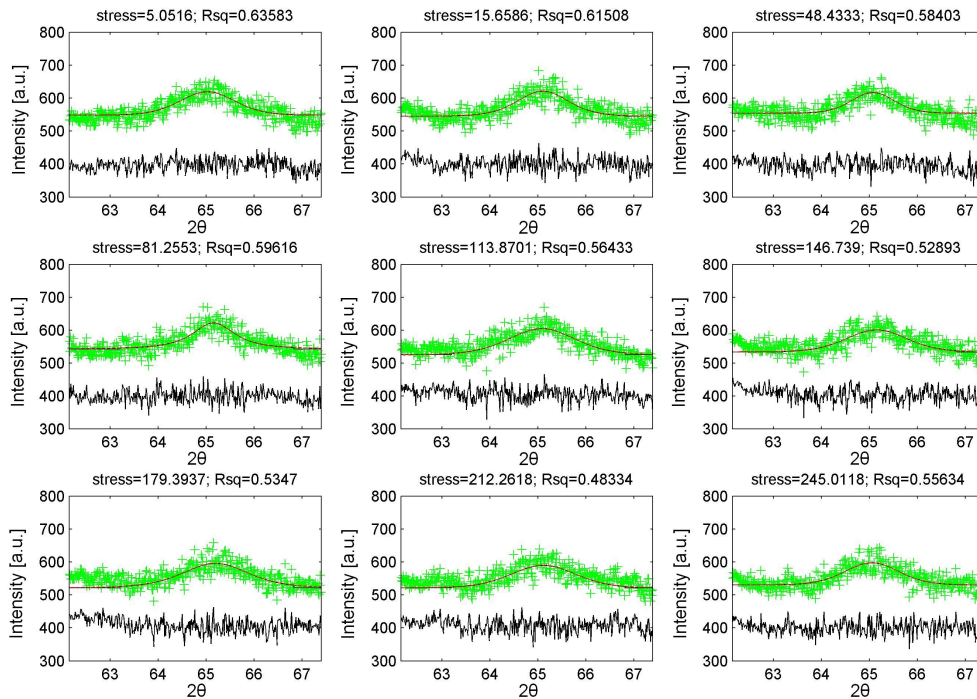


Abbildung C.1: Über Matlab angepasste Neutronendaten des  $(002)_T$ -Reflexes für 0,65BiFeO<sub>3</sub>-0,35PbTiO<sub>3</sub> (Ansteigende Belastung).

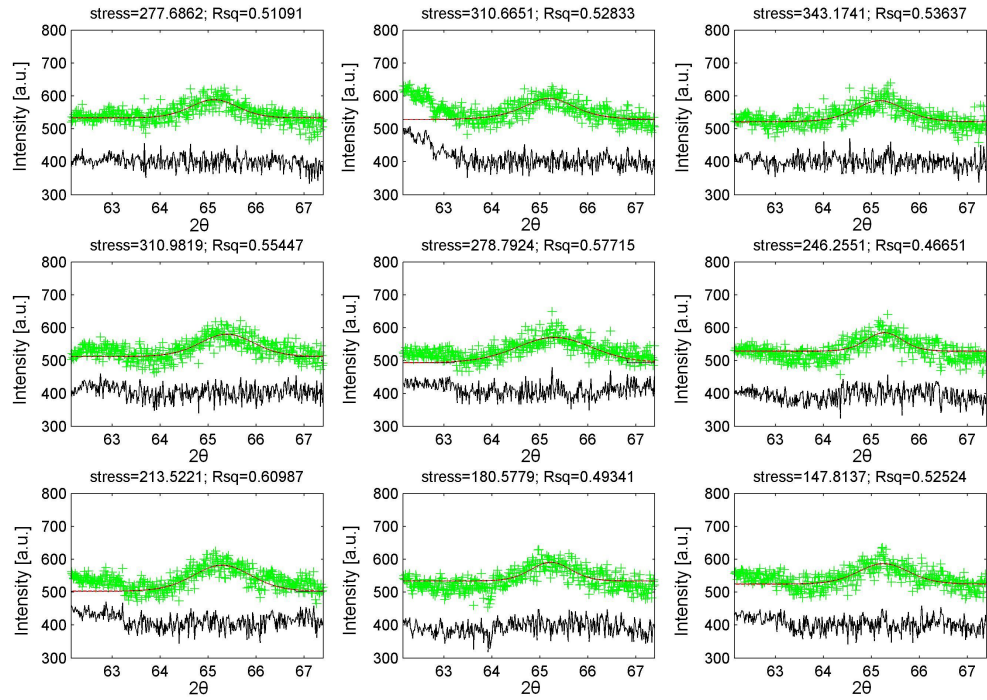


Abbildung C.2: Über Matlab angepasste Neutronendaten des  $(002)_T$ -Reflexes für  $0,65\text{BiFeO}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende und abnehmende Belastung).

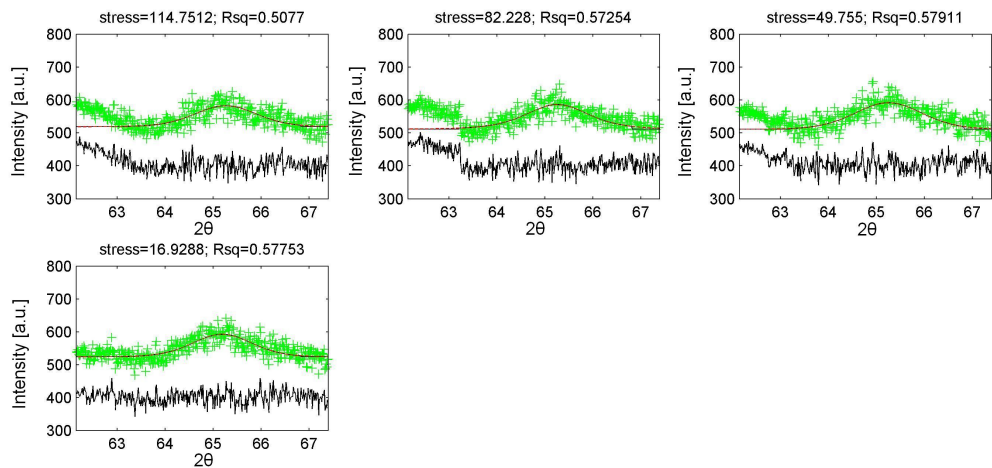


Abbildung C.3: Über Matlab angepasste Neutronendaten des  $(002)_T$ -Reflexes für  $0,65\text{BiFeO}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$  (Abnehmende Belastung).

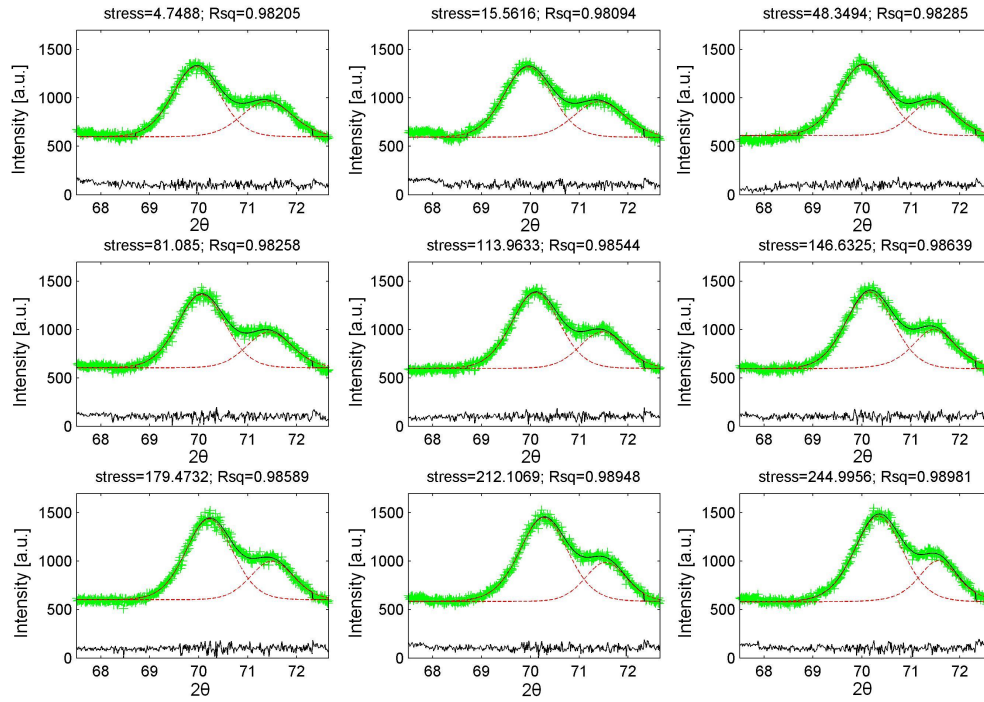


Abbildung C.4: Über Matlab angepasste Neutronendaten der  $\{200\}$ -Reflexe für  $0,65\text{BiFeO}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende Belastung).

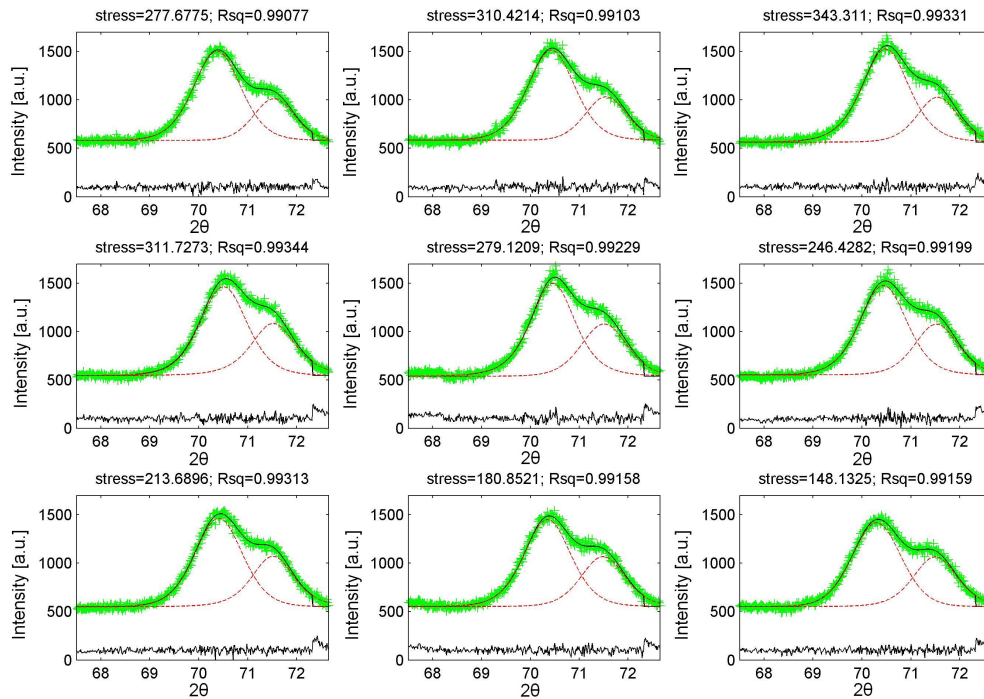


Abbildung C.5: Über Matlab angepasste Neutronendaten der  $\{200\}$ -Reflexe für  $0,65\text{BiFeO}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende und abnehmende Belastung).

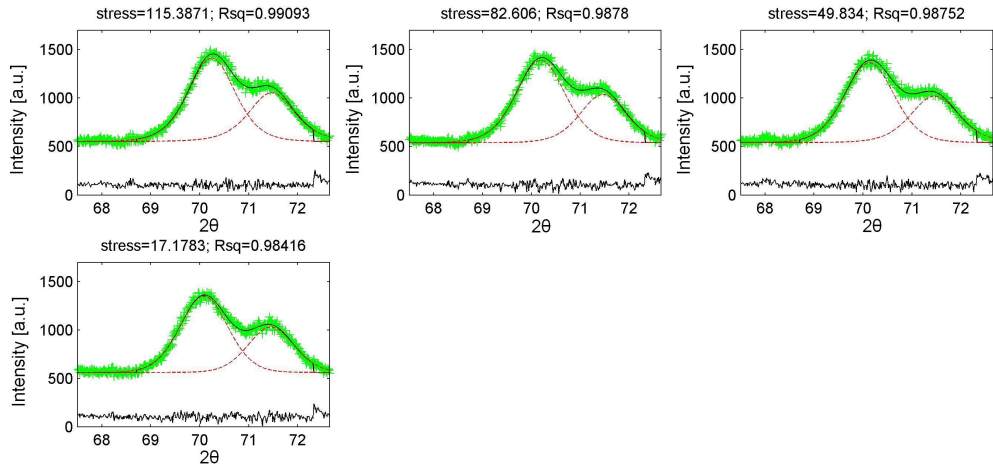


Abbildung C.6: Über Matlab angepasste Neutronendaten der  $\{200\}$ -Reflexe für  $0,65\text{BiFeO}_3$ - $0,35\text{PbTiO}_3$  (Abnehmende Belastung).

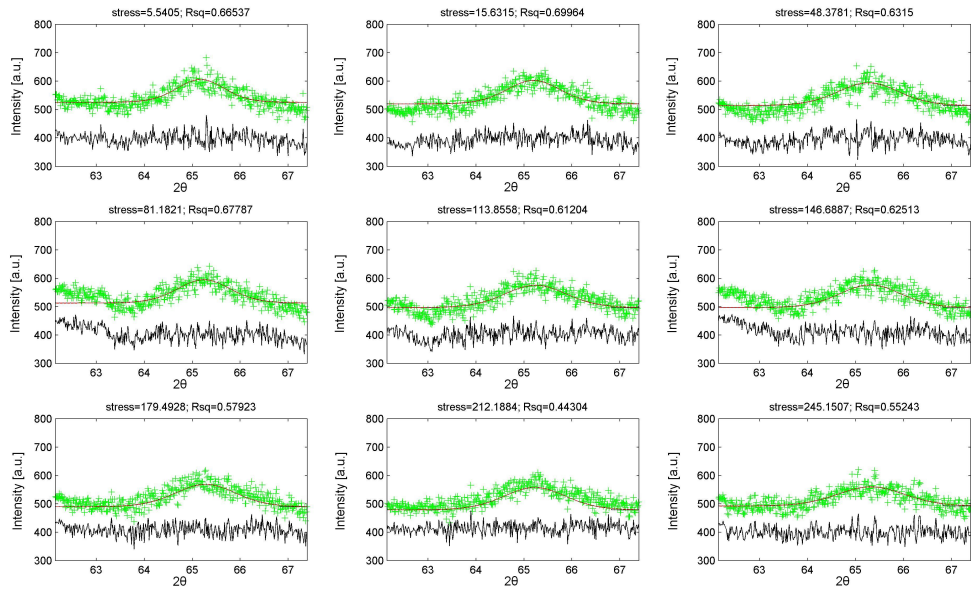


Abbildung C.7: Über Matlab angepasste Neutronendaten des  $(002)_T$ -Reflexes für  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3$ - $0,39\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende Belastung).

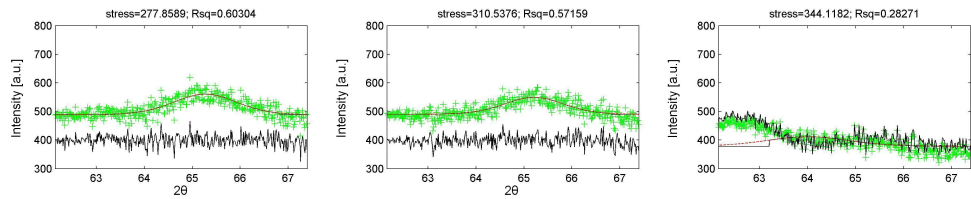


Abbildung C.8: Über Matlab angepasste Neutronendaten des  $(002)_T$ -Reflexes für  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3$ - $0,39\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende Belastung).

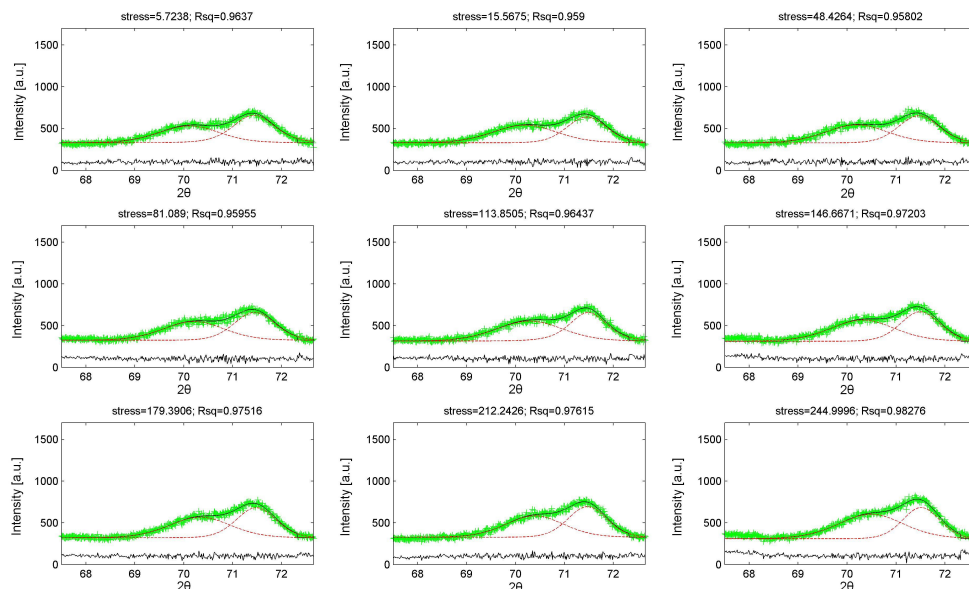


Abbildung C.9: Über Matlab angepasste Neutronendaten der  $\{200\}$ -Reflexe für  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende Belastung).

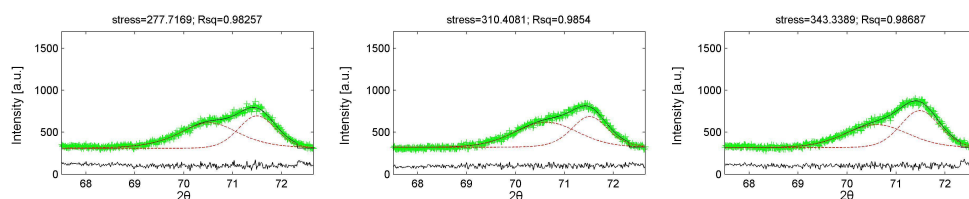


Abbildung C.10: Über Matlab angepasste Neutronendaten der  $\{200\}$ -Reflexe für  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende Belastung).



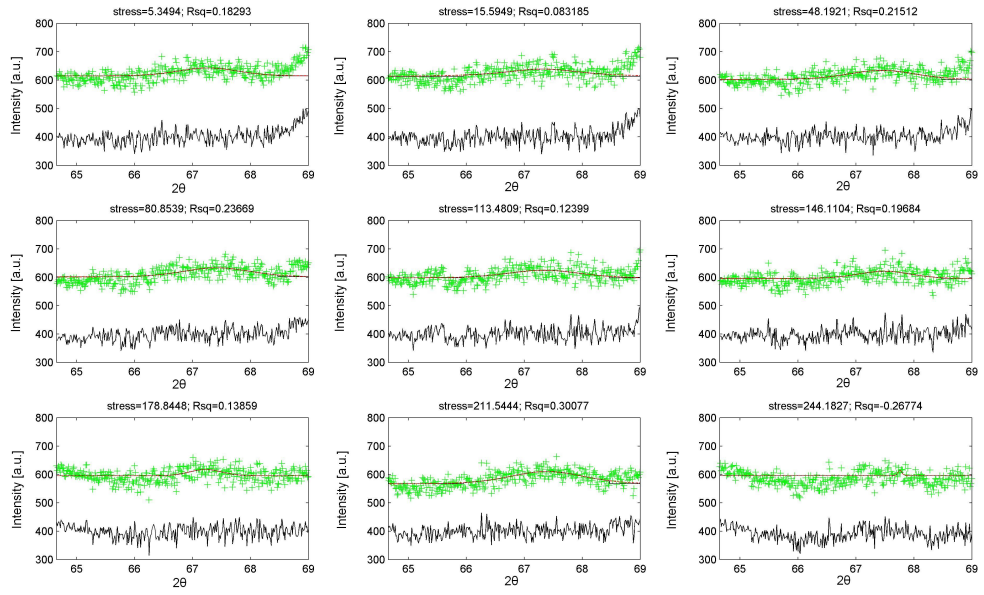


Abbildung C.11: Über Matlab angepasste Neutronendaten des  $(002)_T$ -Reflexes für  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende Belastung).

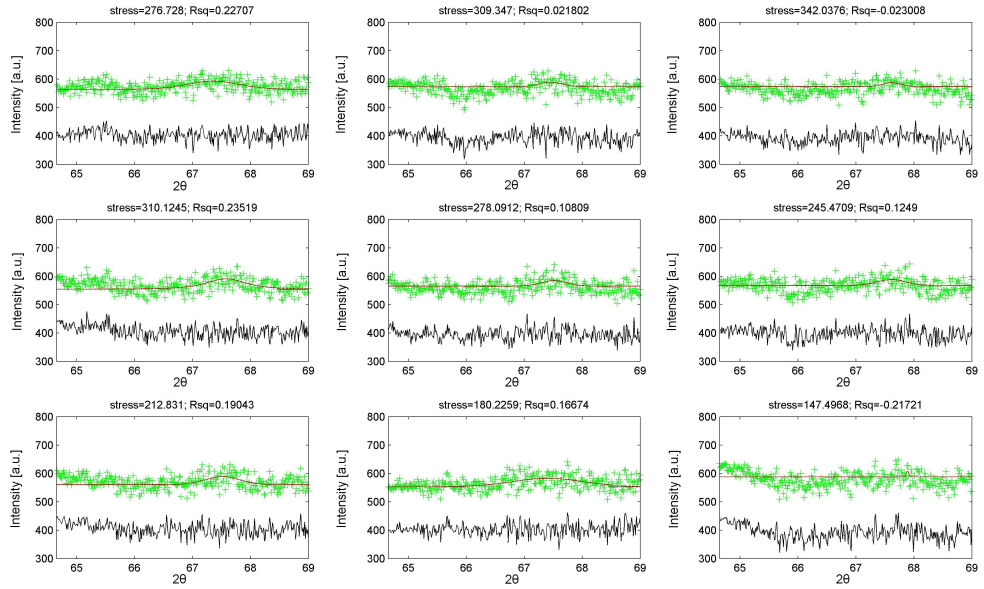


Abbildung C.12: Über Matlab angepasste Neutronendaten des  $(002)_T$ -Reflexes für  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende und abnehmende Belastung).

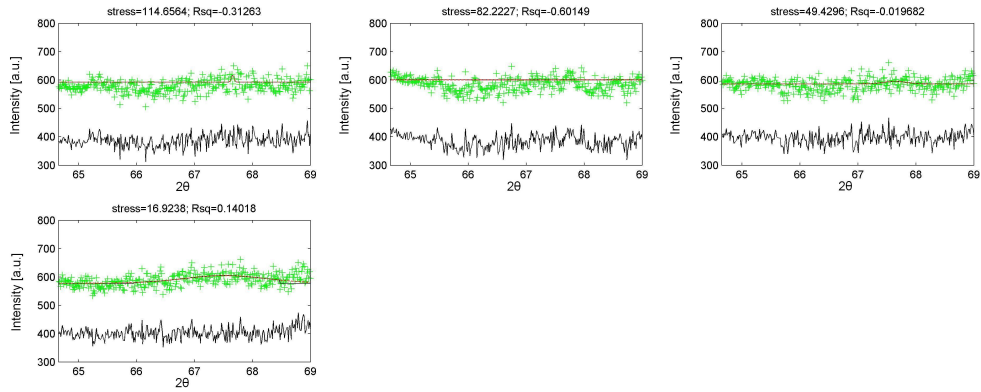


Abbildung C.13: Über Matlab angepasste Neutronendaten des  $(002)_T$ -Reflexes für  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$  (Abnehmende Belastung).

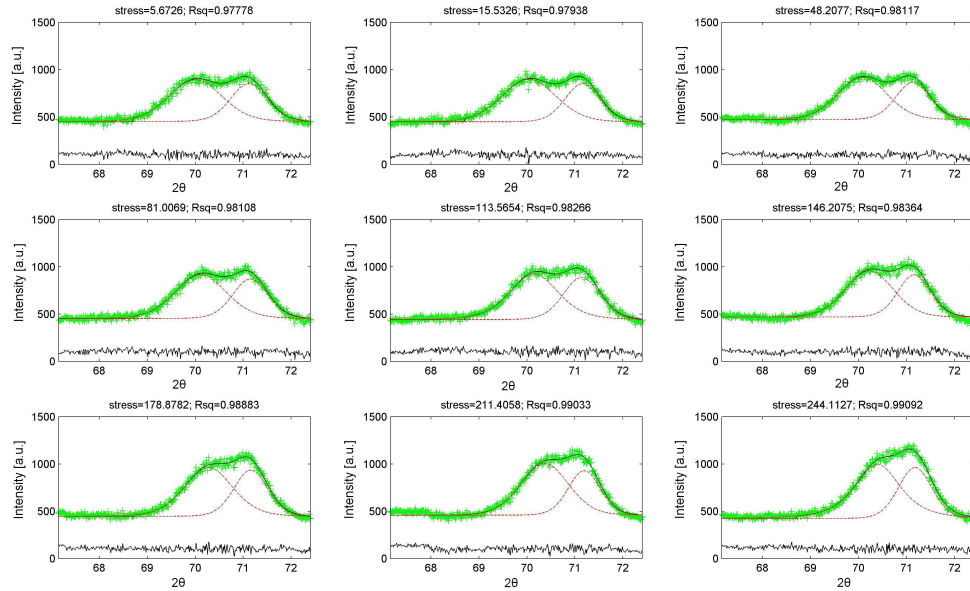


Abbildung C.14: Über Matlab angepasste Neutronendaten der  $\{200\}$ -Reflexe für  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3\text{-}0,4\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende Belastung).

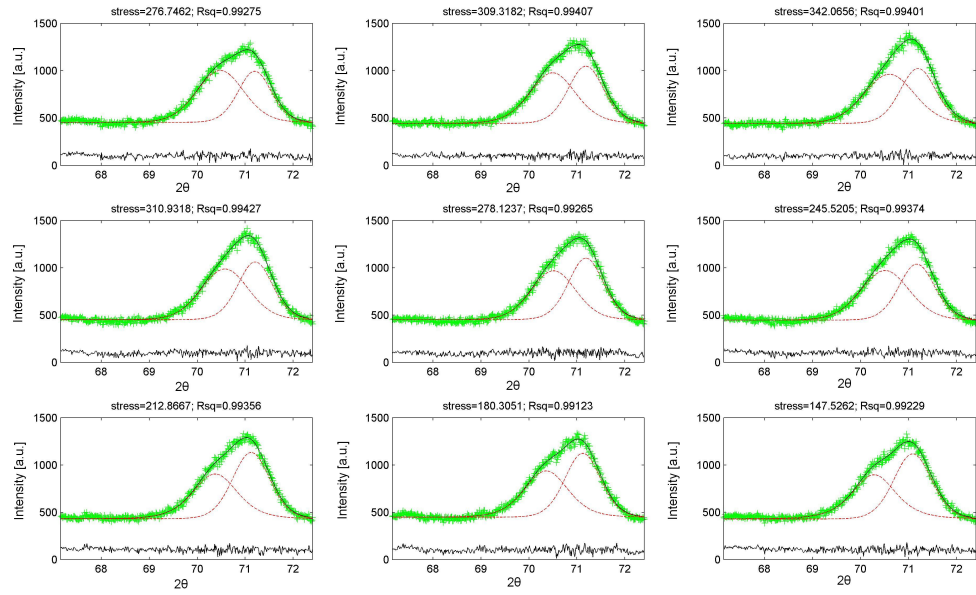


Abbildung C.15: Über Matlab angepasste Neutronendaten der  $\{200\}$  -Reflexe für  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$  (Ansteigende und abnehmende Belastung).

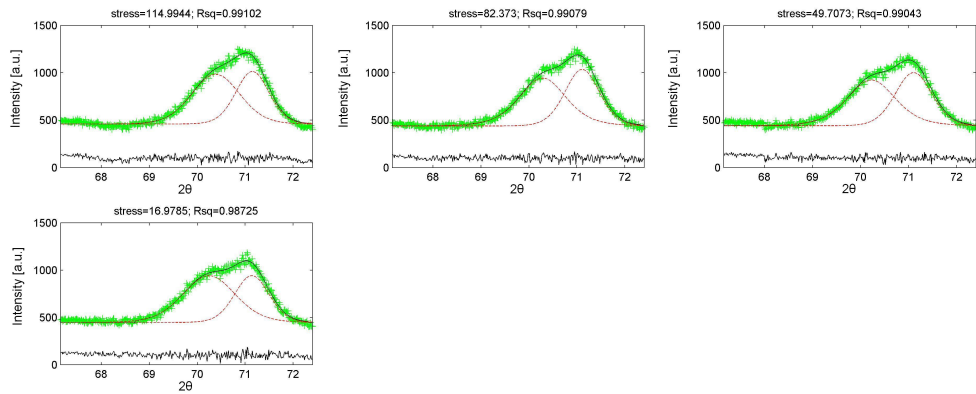


Abbildung C.16: Über Matlab angepasste Neutronendaten der  $\{200\}$  -Reflexe für  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3$ - $0,4\text{PbTiO}_3$  (Abnehmende Belastung).



## Anhang D

### Rietveld-Verfeinerung der Hochtemperaturröntgendaten

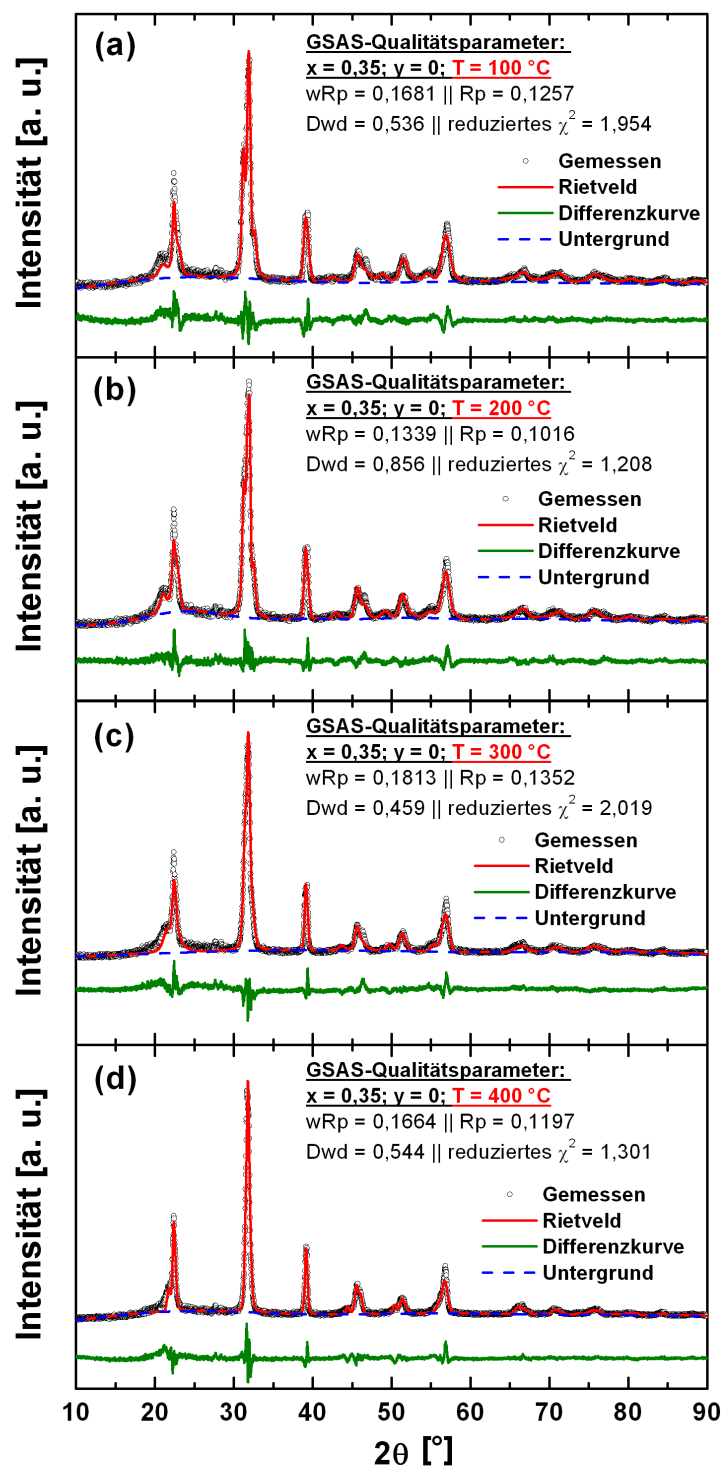


Abbildung D.1: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten.

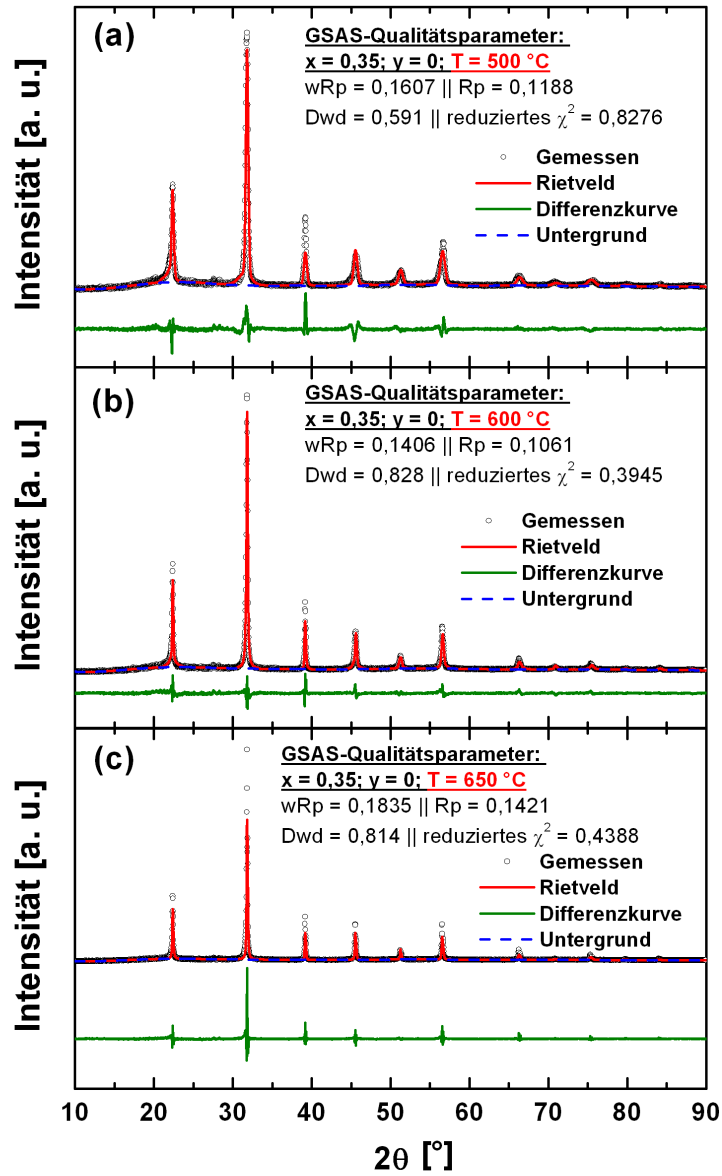


Abbildung D.2: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,65\text{BiFeO}_3\text{-}0,35\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten.

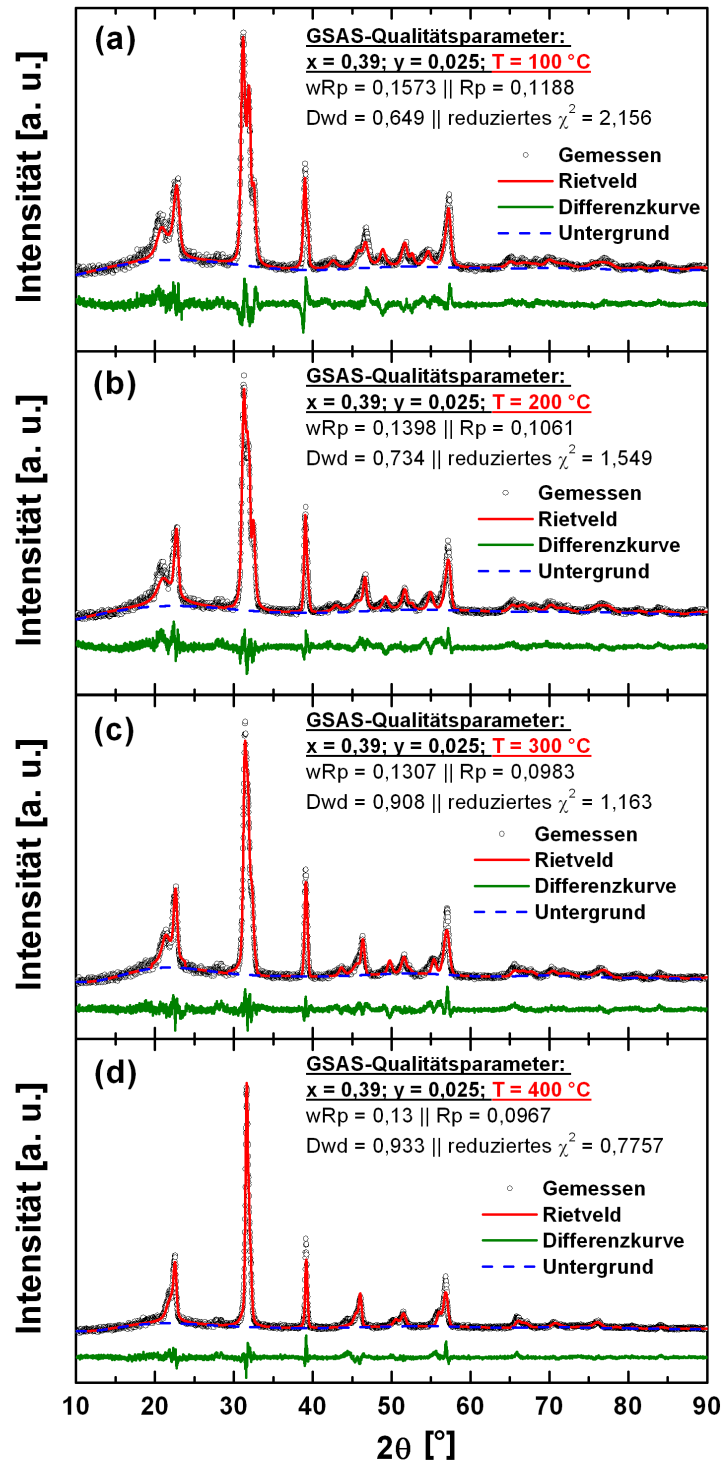


Abbildung D.3: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten.

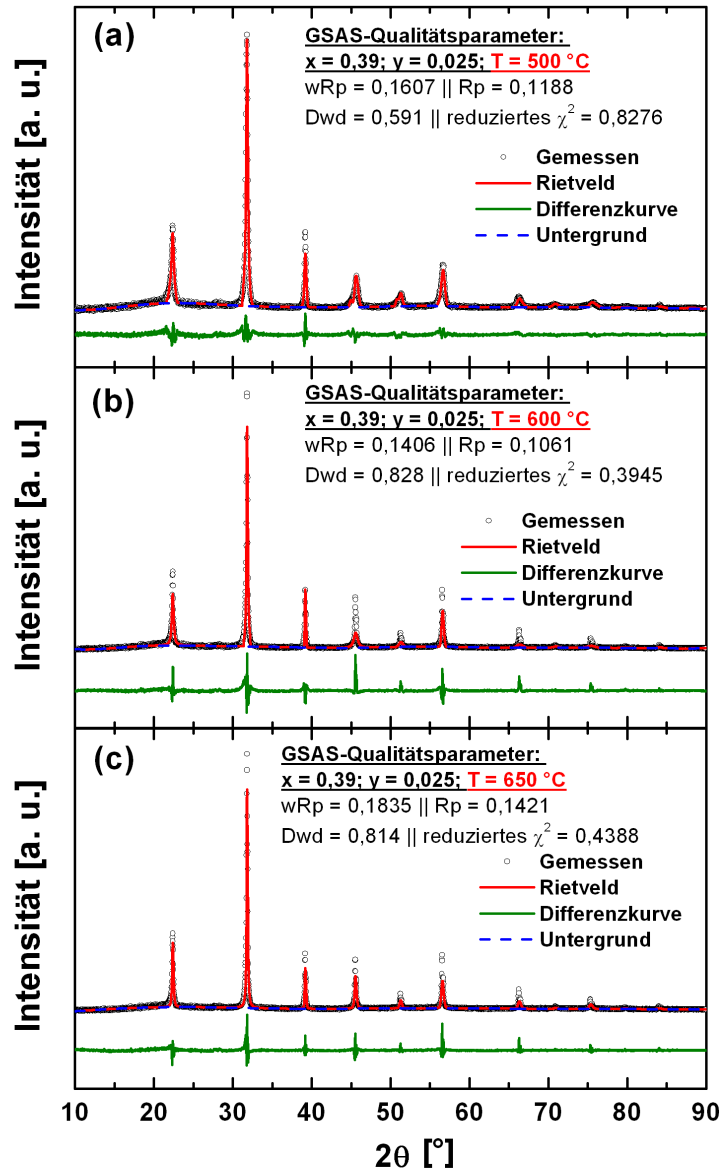


Abbildung D.4: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,61(\text{Bi}_{0,975}\text{La}_{0,025})\text{FeO}_3\text{-}0,39\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten.

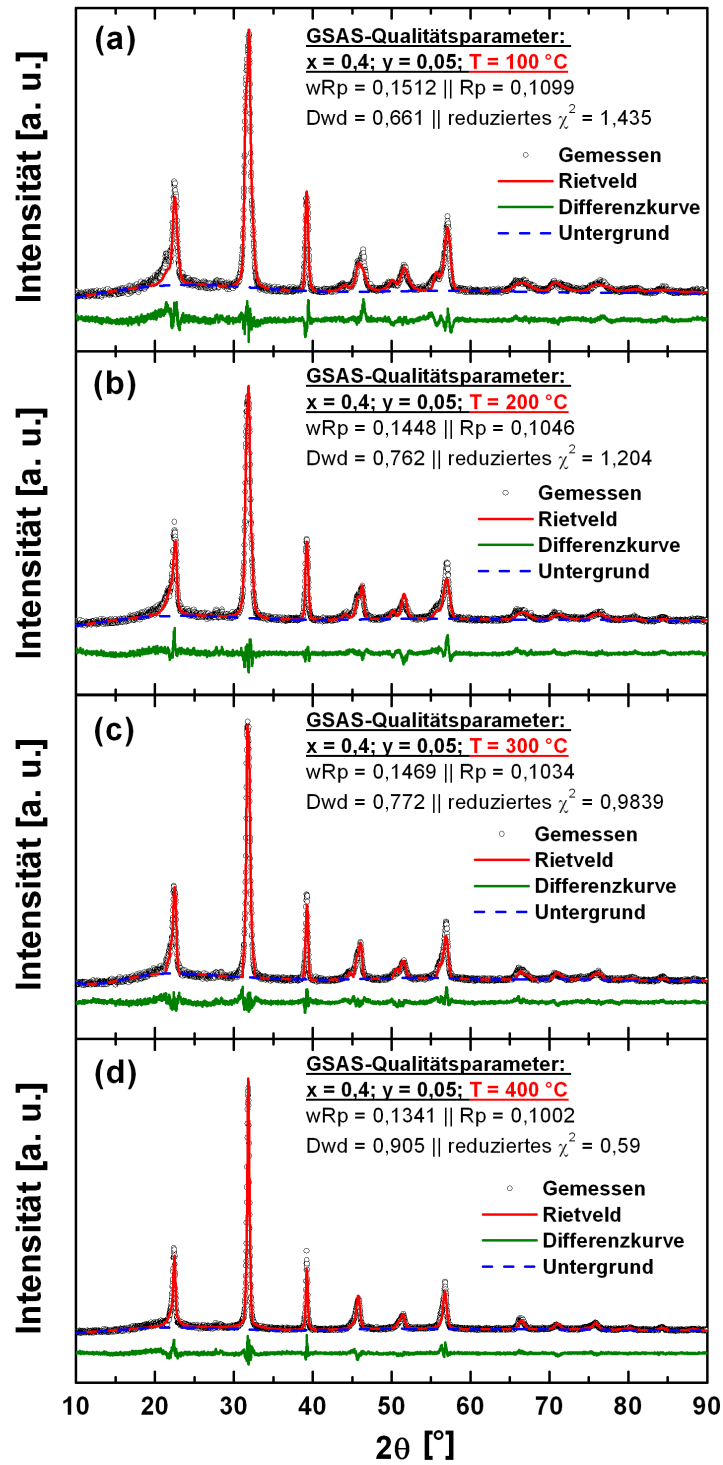


Abbildung D.5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0.6(\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{FeO}_3-0.4\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten.

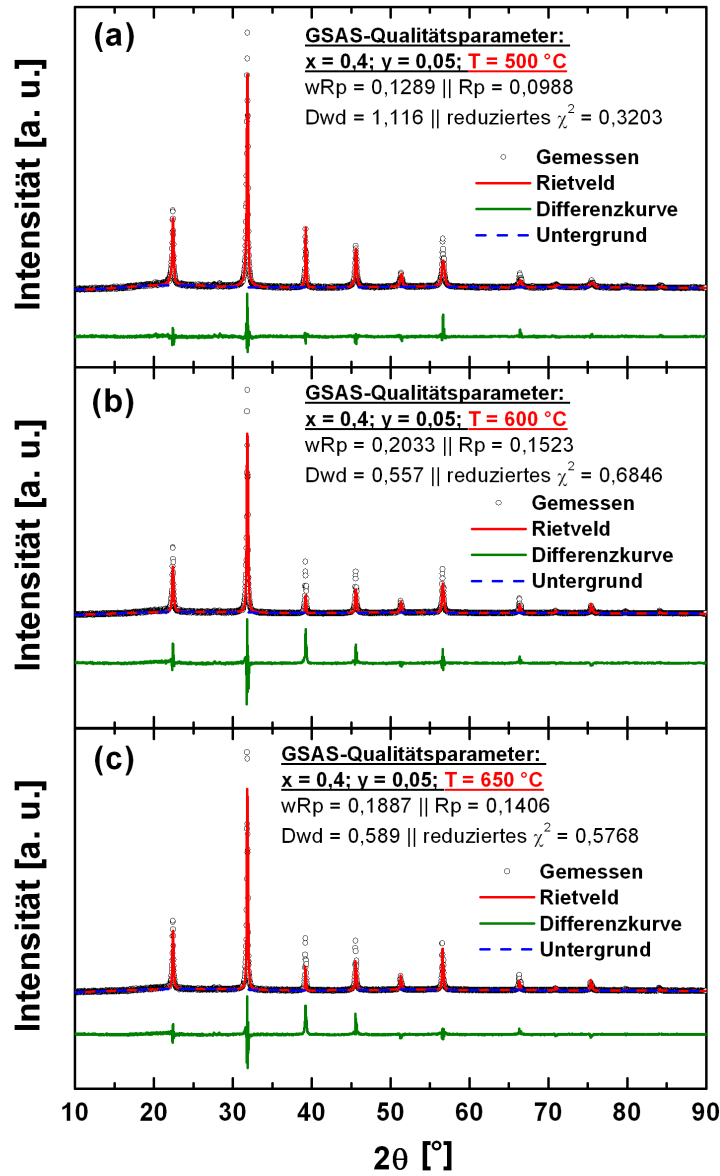


Abbildung D.6: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,6(\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05})\text{FeO}_3-0,4\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten.

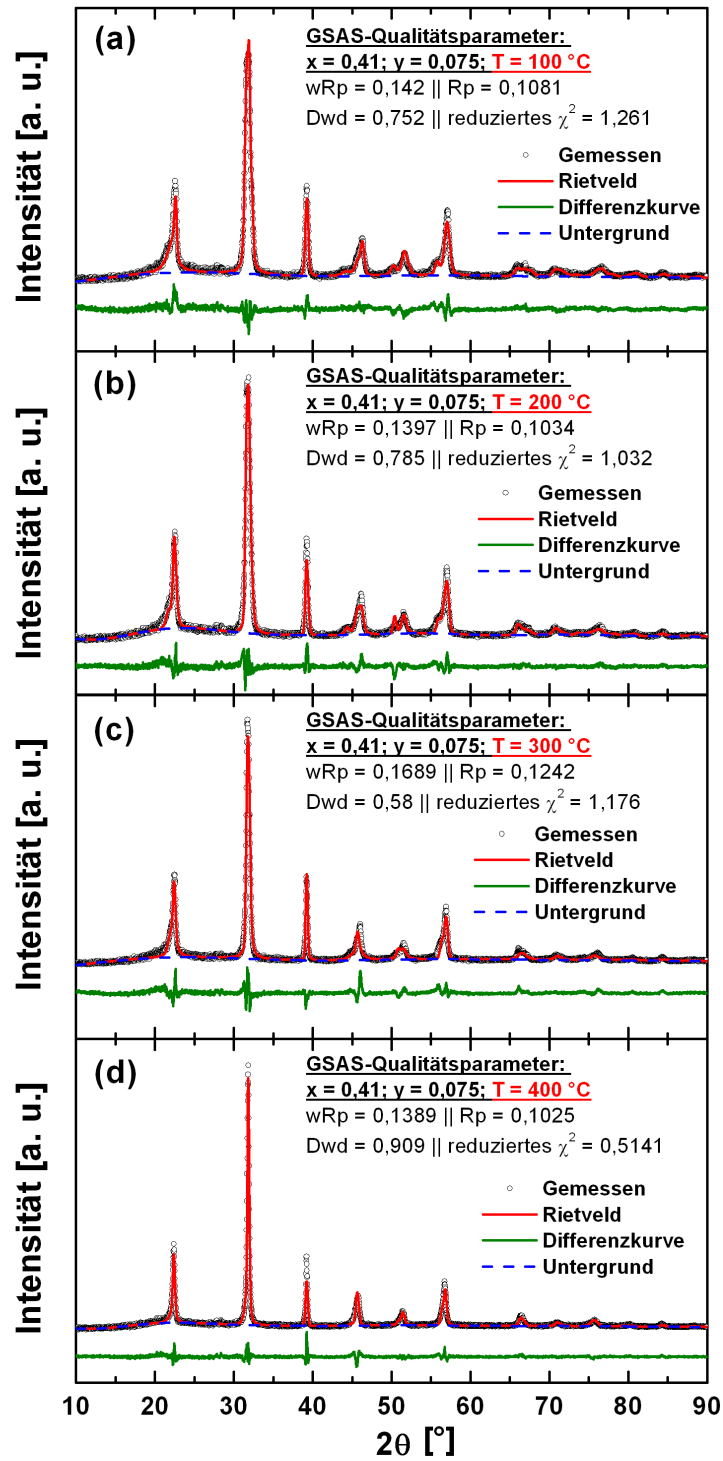


Abbildung D.7: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0.59(\text{Bi}_{0.925}\text{La}_{0.075})\text{FeO}_3\text{-}0.41\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten.



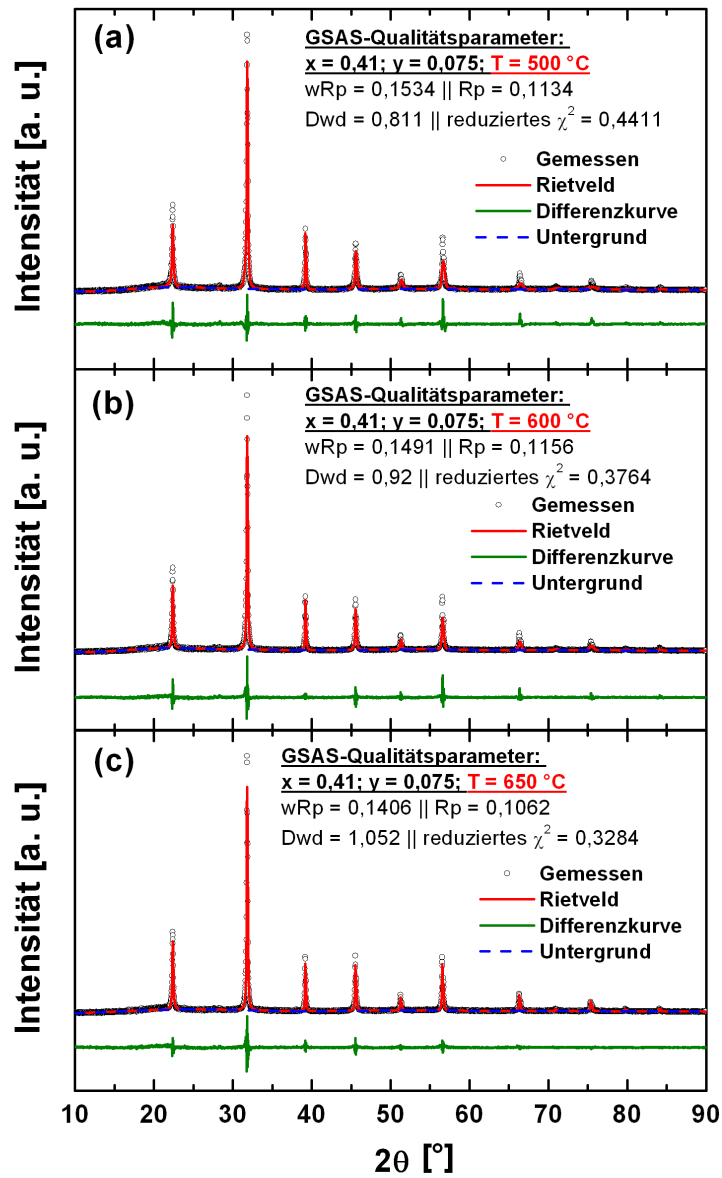


Abbildung D.8: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,59(\text{Bi}_{0,925}\text{La}_{0,075})\text{FeO}_3\text{-}0,41\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten.

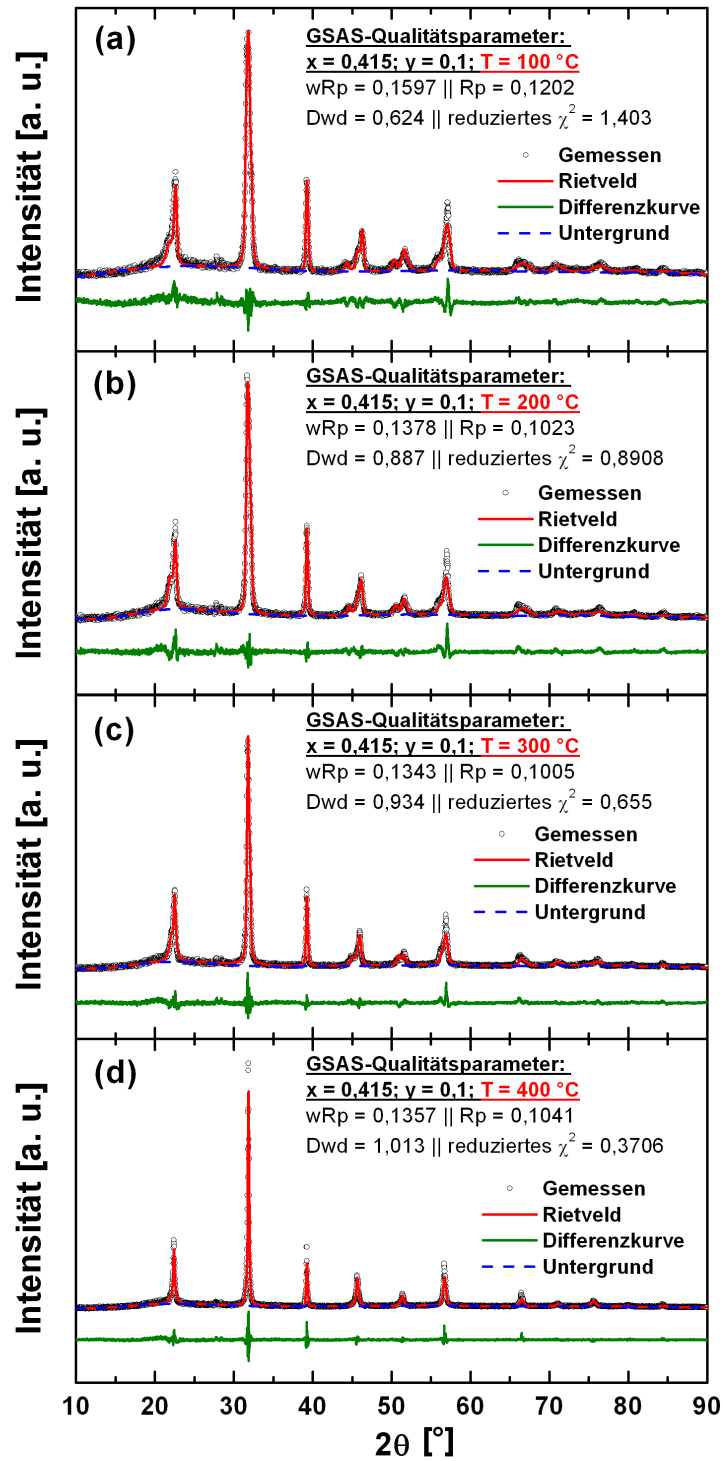


Abbildung D.9: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3\text{-}0,415\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten.

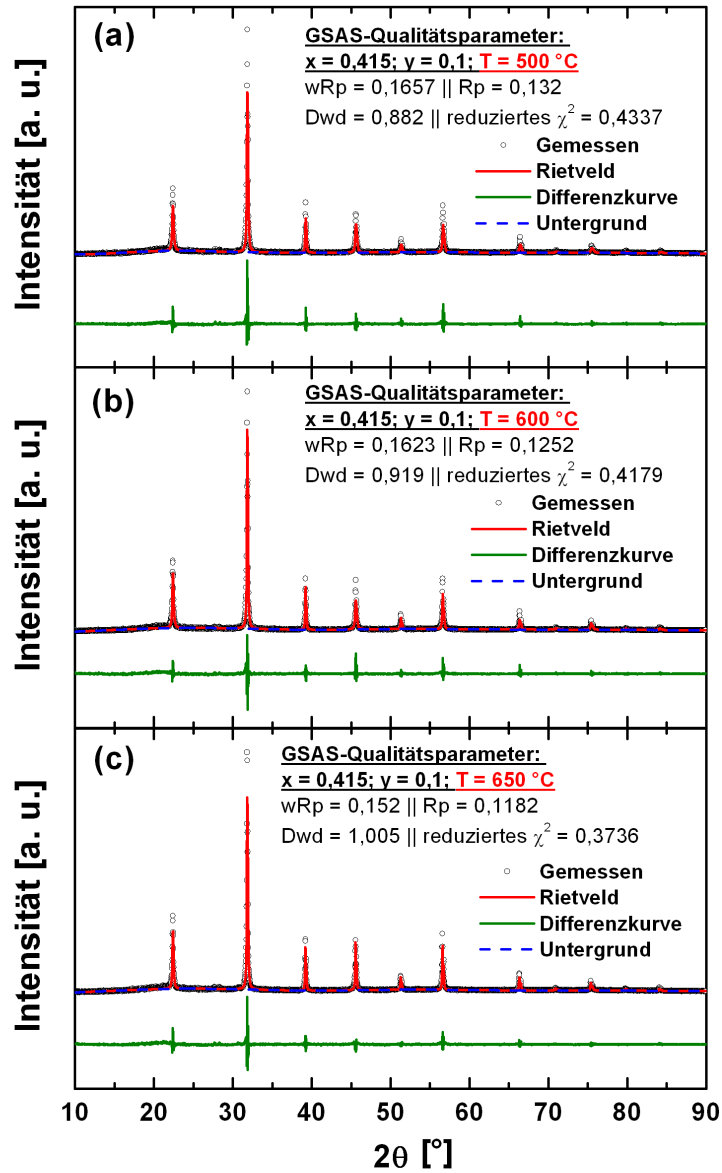


Abbildung D.10: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,585(\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{FeO}_3\text{-}0,415\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 500 °C (a), 600 °C (b) und 650 °C (c) gemessenen Daten.

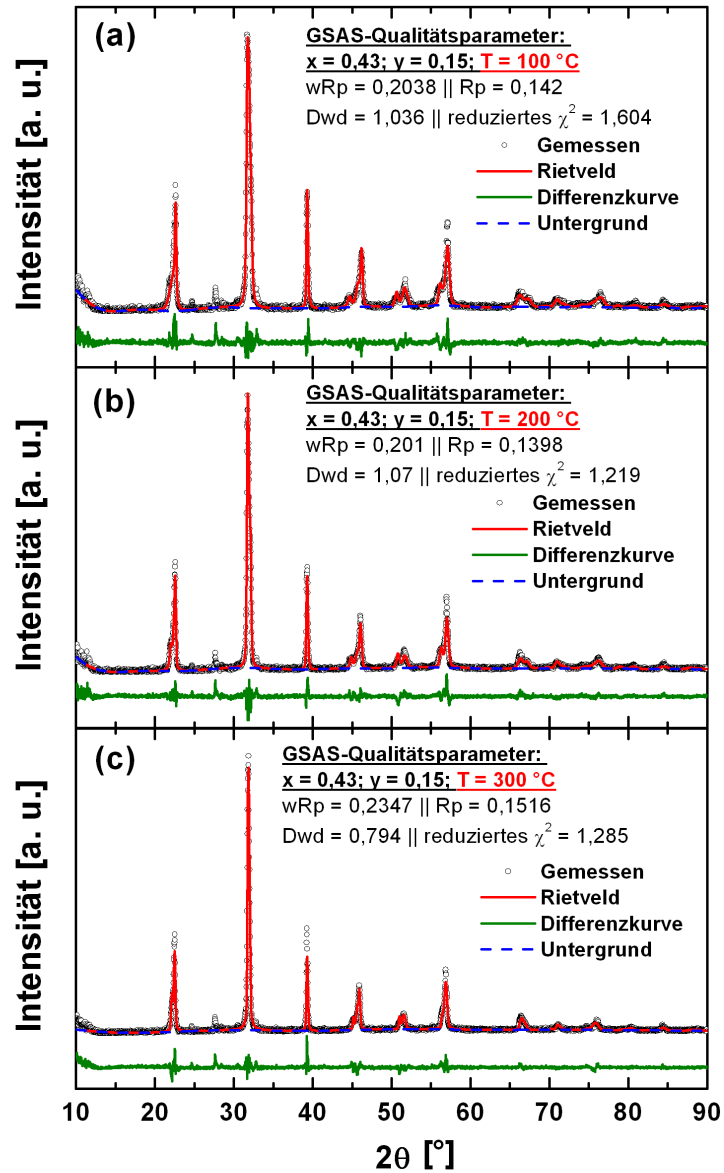


Abbildung D.11: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3\text{-}0,43\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b) und 300 °C (c) gemessenen Daten.

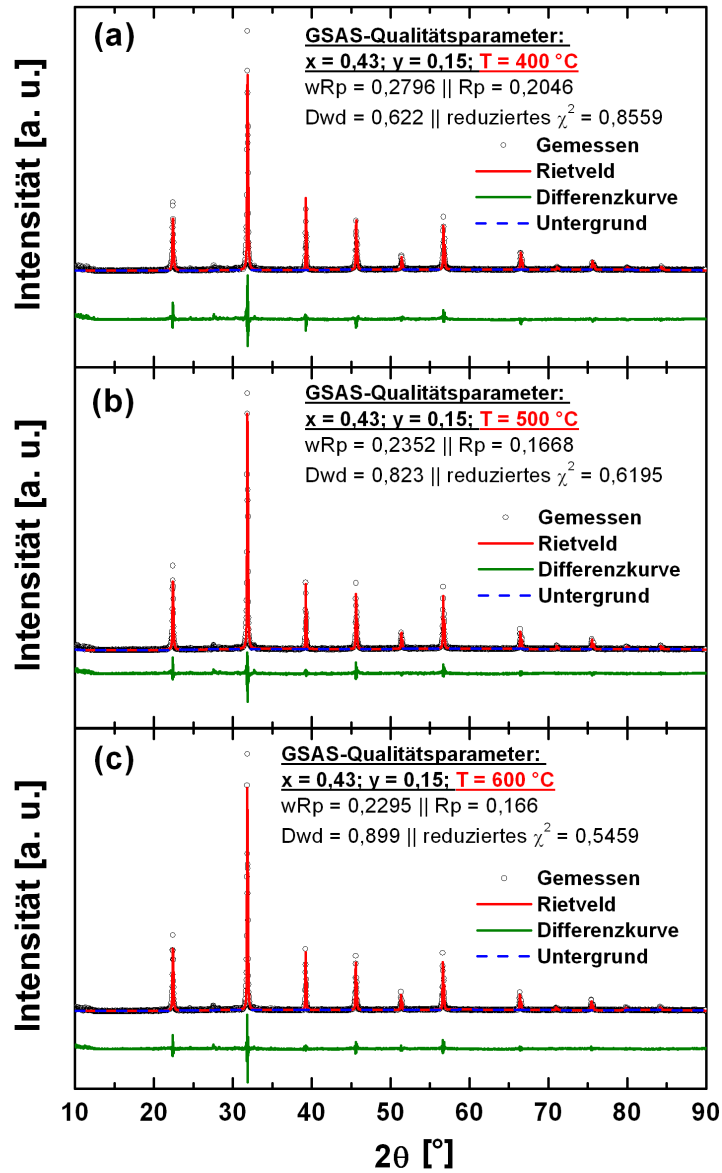


Abbildung D.12: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,57(\text{Bi}_{0,85}\text{La}_{0,15})\text{FeO}_3\text{-}0,43\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 400 °C (a), 500 °C (b) und 600 °C (c) gemessenen Daten.

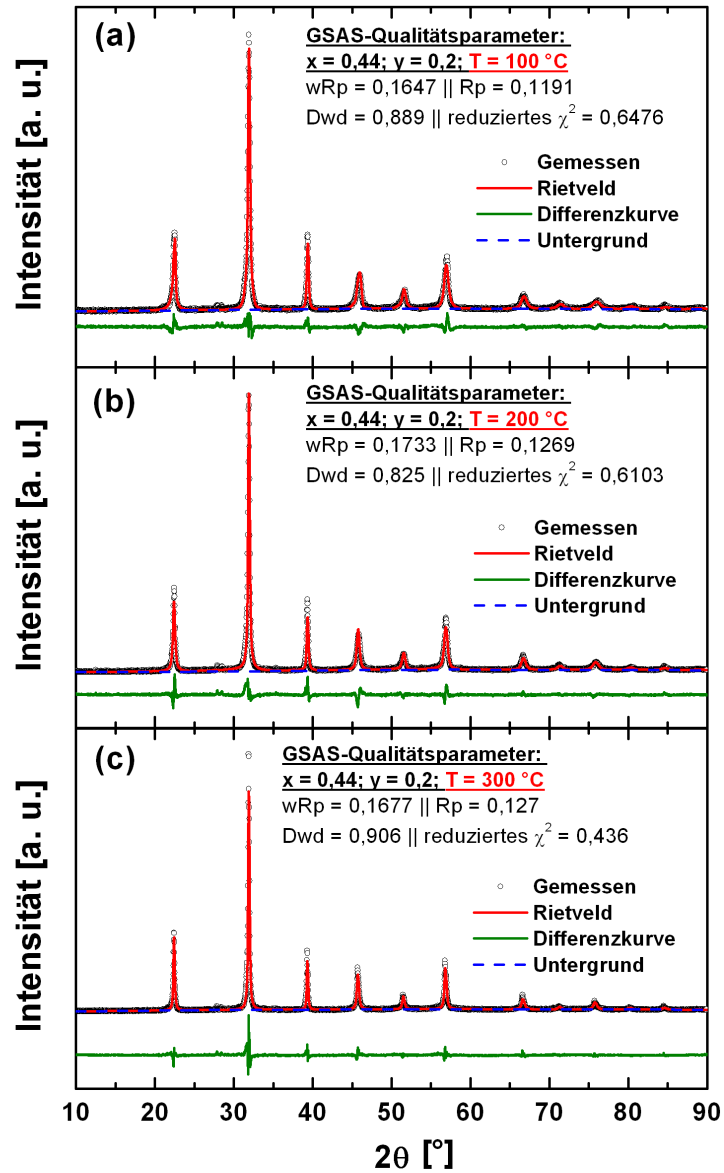


Abbildung D.13: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3\text{-}0,44\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b) und 300 °C (c) gemessenen Daten.

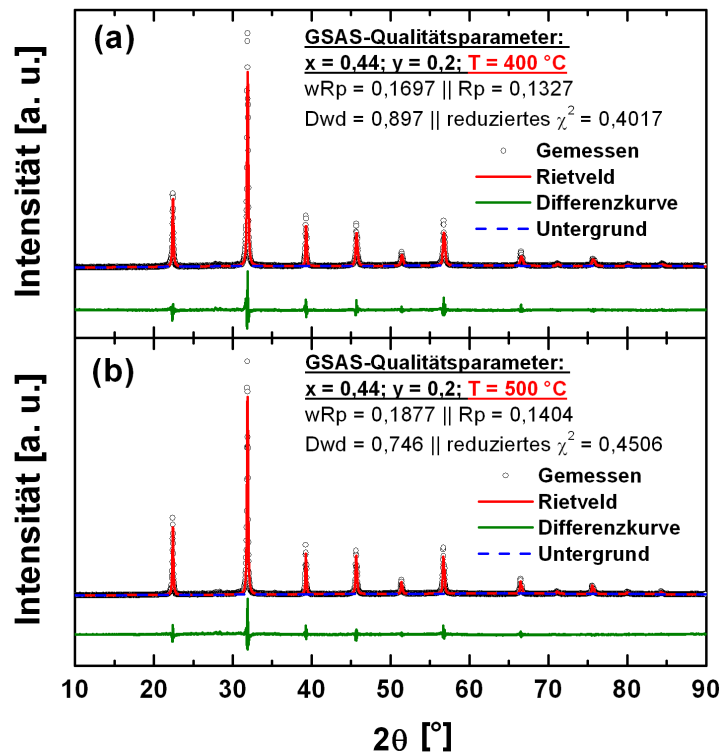


Abbildung D.14: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0,56(\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2})\text{FeO}_3\text{-}0,44\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 400 °C (a) und 500 °C gemessenen Daten.

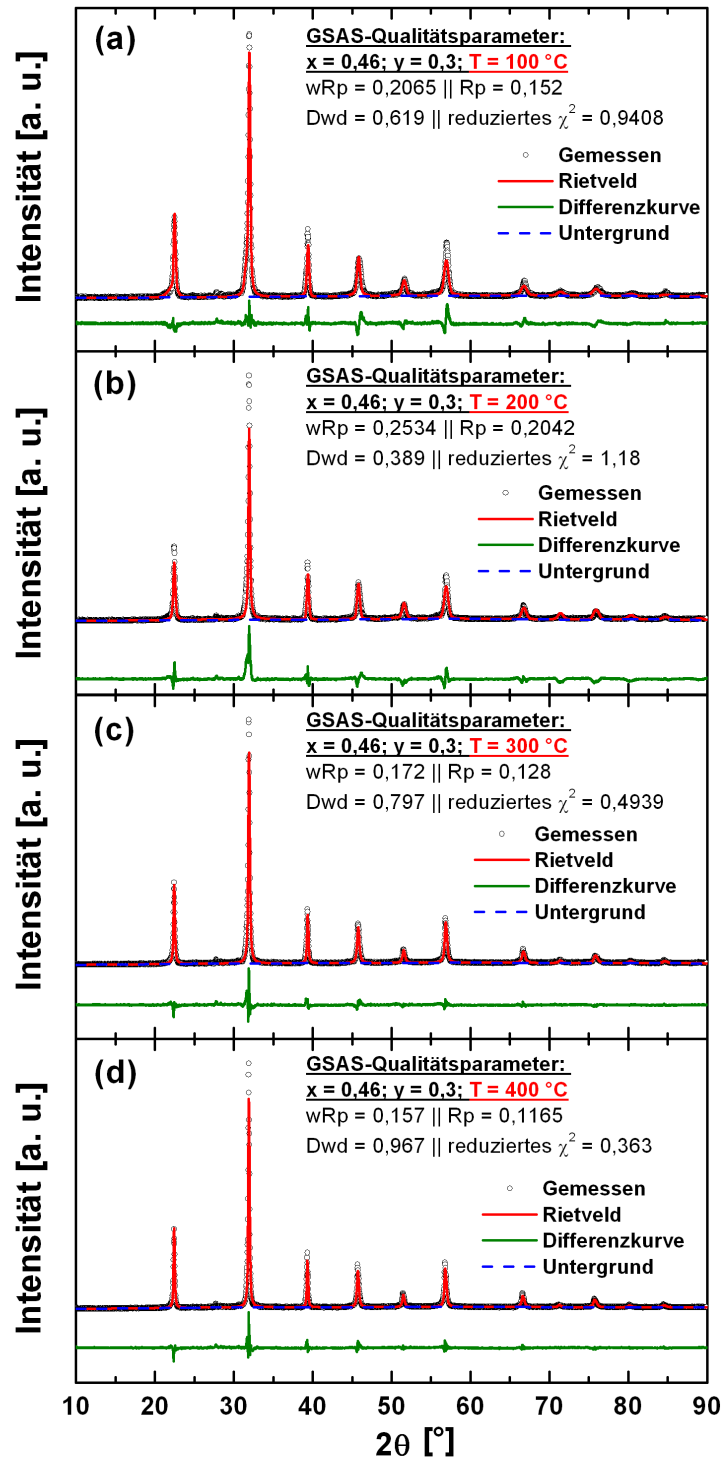


Abbildung D.15: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der bei erhöhter Temperatur aufgenommenen Röntgendiffraktogramme von  $0.54(\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3})\text{FeO}_3\text{-}0.46\text{PbTiO}_3$ . Gezeigt sind die Verfeinerungen der bei 100 °C (a), 200 °C (b), 300 °C (c) und 400 °C (d) gemessenen Daten.



# Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein spezieller Dank gilt Prof. Dr. Jürgen Rödel für die Möglichkeit auf diesem Projekt zu promovieren, für seine hervorragende Betreuung während der Arbeit und seine Geduld. Seine Tür stand immer offen, wenn man Rat benötigte - hierfür ebenfalls herzlichen Dank.

Prof. Dr. Heinz von Seggern möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Danke auch an meinen Freund Dr. Wook Jo für seine exzellente Unterstützung und Betreuung bei dieser Arbeit und die wertvollen sowohl fachlichen als auch privaten Gespräche.

Meinem Freund Klaus Seifert möchte ich besonders danken für seine Unterstützung beim Start in die Thematik „Herstellung von Piezoelektrika“ sowie für die anregenden fachlichen und privaten Gespräche.

Mie Marsilius und der Gruppe um Dr. Jacob L. Jones gilt mein Dank für die Durchführung der Messungen an der APS und am ANSTO, welche meine Arbeit hervorragend ergänzten.

Gundel Fliss möchte ich danken für die Programmierung des Programms zur Messung der Permittivität und ihrer Hilfe in allen computertechnischen Fragen sowie für die angenehmen privaten Gespräche.

Kyle Webber danke ich für seine Unterstützung bei Fragestellungen zum mechanischen Werkstoffverhalten.

Der Gruppe um Professor Andrew Bell möchte ich danken für eine tolle Zeit in Leeds und ihre Unterstützung in Sachen Herstellung von Piezokeramiken.

Anderson D. Prewitt, Krishna Nittalla und Jacob L. Jones sowie Josh Schmidlin und Camden R. Hubbard möchte ich an dieser Stelle besonders danken für ihre Unterstützung bei den Messungen am Oak Ridge National Laboratory. Ohne sie wären diese Messungen so nicht möglich gewesen.

Roswita Geier und Gila Völzke möchte ich danken für ihre Hilfe bei allen bürokratischen Fragestellungen, für eine tolle Zeit und für die guten Gespräche.

Emil Aulbach und Herbert Hebermehl gilt mein besonderer Dank für die Hilfe beim Bau der Messaufbauten sowie der Probenpräparation. Ohne ihr Mitwirken wäre die Arbeit in dieser Qualität nicht realisierbar gewesen.

Jens Suffner und Jean-Christophe Jaud möchte ich danken für die Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente. Jean-Christophe Jaud gilt mein besonderer Dank für die vielen fachlichen und privaten Gespräche.

Michael Heyse gilt mein Dank für seine Hilfe bei der Probenpräparation.

Danke auch an das Werkstattpersonal, insbesondere Michael Weber, für die Hilfe beim Bau des  $d_{33}(T)$ -Messaufbaus.

Torsten Granzow gilt mein spezieller Dank für die gute Zusammenarbeit, seine Ratschläge und besonders für die geduldige Korrektur der Arbeit.

Walter Heckmann möchte ich ebenfalls ganz herzlich für die Korrektur der Arbeit danken.

Meinen zahlreichen HiWis möchte ich danken für die Übernahme der ungeliebten Arbeiten, dabei besonders Tobias Adler, Roman Ariobi, Matthias Ehmke, Jürgen Werle und Ofer Hirsch.

Speziell danken möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen Julia Glaum, Silke Schaab, Markus König und Jean Baptiste Ollagnier für die moralische und seelische Unterstützung und die vielen fachlichen und privaten Diskussionen.

Ganz NAW (Jetzige und Ehemalige) möchte ich für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima danken, was das Arbeiten erleichterte und meine Produktivität steigerte.

Außer Konkurrenz möchte ich meiner Frau für ihre Liebe, Geduld und Unterstützung danken, ohne die diese Doktorarbeit nicht möglich gewesen wäre.

In gleicher Weise möchte ich auch meinen Eltern danken für die Liebe, die Kraft und den Mut, den sie mir immer wieder aufs neue gegeben haben, um auch an schwierigen Tagen nach vorne zu schauen.

# Lebenslauf

## Beruflicher Werdegang

- |                 |  |
|-----------------|--|
| 12.2006-03.2011 | <b>Technische Universität Darmstadt,</b><br><b>Institut für Materialwissenschaften,</b><br><b>Fachgebiet: Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe,</b><br>Wissenschaftlicher Mitarbeiter |
| 10.2005-12.2005 | <b>Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR),</b><br><b>Werkstoffmechanik und Fügetechnik,</b><br><b>Institut für Werkstoff-Forschung,</b><br>Industriepraktikum                   |
| 08.2002-01.2006 | <b>Technische Universität Darmstadt,</b><br><b>Institut für Materialwissenschaften,</b><br><b>Fachgebiet: Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe,</b><br>Studentische Hilfskraft        |

## Zivildienst

- |                 |   |
|-----------------|---|
| 11.2000-09.2001 | <b>Behindertenhilfe Bergstraße e.V.</b> |
|-----------------|---|

## Bildungswerdegang

- |                 |   |
|-----------------|---|
| 10.2001-03.2011 | <b>Technische Universität Darmstadt</b>   |
| 03.2011         | Promotion am Fachbereich Materialwissenschaft,<br>Fachgebiet: Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe |
| 10.2006         | Diplom am Fachbereich Materialwissenschaft,<br>Fachgebiet: Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe    |
| 08.1991-07.2000 | <b>Goethe Gymnasium Bensheim</b>  |

## Auslandsaufenthalte

29.06.-31.07.2009	Forschungsaufenthalt an der University of Florida (USA)
13.07.-17.07.2009	Forschungsaufenthalt am Oak Ridge National Laboratory (USA)
20.02.-25.02.2008	Forschungsaufenthalt am Rutherford Appleton Laboratory (UK)
09.06.-04.09.2008	Forschungsaufenthalt an der University of Leeds (UK)

## Publikationen

- 1 M. Bartsch, B. Baufeld, S. Dalkilic, I. Mircea, K. Lambrinou, T. Leist, J. Yan, A. M. Karlsson „Time-Economic Lifetime Assessment for high Performance Thermal Barrier Coating Systems“ *Key. Eng. Mat.* **333**, 147 (2007)
- 2 T. Granzow, Th. Leist, A. B. Kounga, E. Aulbach and J. Rödel „Ferroelectric properties of lead zirconate titanate under radial load“ *Appl. Phys. Lett.* **91**, 142904 (2007)
- 3 J. Yan, T. Leist, M. Bartsch, A. M. Karlsson „On cracks and delaminations of thermal barrier coatings due to indentation testing: Experimental investigations“ *Acta Mater.* **56**, 4080 (2008)
- 4 T. Leist, W. Jo, T. Comyn, A. Bell, J. Rödel „Shift in Morphotropic Phase Boundary in La-Doped BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Piezoceramics“ *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 120205 (2009)
- 5 T. Leist, T. Granzow, W. Jo, J. Rödel „Effect of tetragonal distortion on ferroelectric domain switching: A case study on La-doped BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ceramics“ *J. Appl. Phys.* **108**, 014103 (2010)
- 6 T. Leist, K. G. Webber, W. Jo, E. Aulbach, J. Rödel, A. D. Prewitt, J. L. Jones, J. Schmidlin, C. R. Hubbard „Stress-induced structural changes in La-doped BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> high-temperature piezoceramics“ *Acta Mater.* **58**, 5962 (2010)
- 7 T. Leist, K. G. Webber, W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Suffner, J. Rödel „Domain switching energies: Mechanical vs. electrical loading in La-doped bismuth ferrite - lead titanate“ *J. Appl. Phys.* **109**, 054109 (2011)

## Konferenzbeiträge

- 1 Electroceramics XI, Manchester, UK, 31.08. - 04.09.2008  
T. Leist, W. Jo, J. Rödel „Ferroelectric and ferroelastic properties of BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> piezoceramics“ (Vortrag)
- 2 DKG-Jahrestagung / HLK-Symposium, Aachen, Deutschland, 23.03. - 26.03.2009  
T. Leist, J. Chen, W. Jo, J. Rödel „Bismuth based high temperature piezoelectrics“ (Vortrag)
- 3 IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF), Xian, China, 23.08. - 27.08.2009  
T. Leist, J. Chen, W. Jo, and J. Rödel, „Temperature-Dependent Properties of High-T Piezoceramics“ (Poster)
- 4 Electroceramics XII, Trondheim, Norwegen, 13.06. - 16.06.2010  
T. Leist, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel, A. D. Prewitt, J. L. Jones „Tetragonal distortion and its influence on domain switching in La-doped BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> high temperature piezoceramics“ (Vortrag)
- 5 Materials Science and Engineering MSE 2010, Darmstadt, Deutschland, 24.08 - 26.08.2010  
T. Leist, W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Chen, J. Rödel „In situ measurement of the piezoelectric properties at high temperatures on bismuth based high temperature piezoelectrics.“ (Poster)

# Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Von mir wurde weder an der Technischen Universität Darmstadt noch an einer anderen Hochschule ein Promotionsversuch unternommen.

Bensheim, den 10. Januar 2011

Dipl.-Ing. Thorsten Leist